



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

스피넬 리튬 티타늄 산화물 전극의 표면 필름
생성 제어를 통한 수명 성능 향상

Cycleability enhancement by controlling the surface film of
spinel lithium titanate

2017년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

정 지 원

국 문 초 록

스피넬 리튬 티타늄 산화물 전극의 표면 필름 생성 제어를 통한 수명 성능 향상

정 지 원

서울대학교 대학원

화학생물공학부

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)는 구조 안전성을 바탕으로 뛰어난 수명 성능과 속도 특성을 동시에 가지고 있는 음극 물질로 현재 상용화된 흑연을 대체할 수 있는 차세대 음극 물질로 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근 리튬 이온 이차 전지가 다양한 분야에서 활용됨에 따라 이와 같이 뛰어난 성능을 가진 LTO의 활용도가 높아지고 있다.

LTO는 상대적으로 높은 1.55 V (vs. Li/Li^+)에서 리튬 이온의 삽입/탈리 반응이 일어나는 특성을 가지고 있다. 따라서 과거에는 높은 충/방전 전압으로 인해 전해질이 환원 분해되어서 생성되는 부산물인 표면 필름이 생기지 않는다고 알려져 있었다. 그러나 최근 연구 결과는 LTO가 높은 반응 전압에서 리튬 이온과 충/방전 반응을 거치더라도 LTO 표면에

전해질의 환원 분해 반응이 일어나서 표면 필름이 형성된다는 연구 결과가 보고되고 있다.

이미 많은 연구에서 리튬 이온 이차전지 음극 표면에서 형성되는 필름은 이차 전지의 전체 성능에 큰 영향을 준다고 알려져 있다. 특히 뛰어난 수명 성능을 가지는 LTO 역시 표면 필름의 생성에 따라 수명 성능이 좌우될 가능성이 있는바 이에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 LTO의 표면 필름 생성 제어를 통해서 고온 장기 수명 성능 향상에 대한 연구를 진행하였다. LTO는 본래 좋은 수명 성능을 가지지만 표면 필름에 따라서는 때때로 급격한 퇴화 거동을 보이기도 하는바 LTO를 실제 전지에 사용하기 위해서는 꼭 필요한 연구라고 할 수 있다.

표면 필름을 제어하기 위한 첫번째 방법으로 pre-cycling rate를 변화시키고 그에 따라 각각 생성된 표면 필름의 passivating ability를 각각 비교하였다. 빠르게 pre-cycling을 거친 전극의 경우 생성되는 표면 필름이 불완전한 형태로 전극을 덮고 있는 것을 확인하였다. 표면 필름이 전극을 완전히 덮지 못한 경우, 이어지는 싸이클에서 추가적인 전해질 분해로 인해 두꺼운 필름이 덮히게 되고 이는 좋지 못한 수명 성능에 이르게 되었다. 반면, 느리게 pre-cycling을 거친 전극의 경우 전지의 저항과 수명 성능 면에서 뛰어난 성능을 보였다.

마지막으로는 LTO 전극 내에서 도전재의 유무에 따라 보관 시 발생하는 전해질과의 반응성 차이 및 이와 관련된 수명 성능에 대한 연구를 수행하였다. 전극을 제조한 뒤 보관 과정에서 LTO의 표면과 전해질의 자발적인 반응이 관측되었으며 이러한 반응은 LTO의 표면에 추가적인

표면 필름을 형성하여 저항적인 요소로 작용하게 되며 결국에는 수명 성능의 퇴화를 일으키는 것을 확인하였는데 이는 전극 내의 도전재 존재 유무에 따라 큰 차이를 보인다는 것이다.

본 연구들을 통하여 실제 LTO 전극을 음극으로 활용하기 위한 방향을 제시할 수 있을 것이며, LTO의 상용화에 한걸음 더 다가갈 수 있는 계기가 될 것이라 생각한다.

Keywords: 리튬 이차전지, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 표면 피막, 수명 성능

Student number: 2011-12072

List of Figures

Figure 1. Schematic description of representative lithium-ion battery	9
Figure 2. (a) Voltage profiles of the LTO electrodes as a function of specific capacity and (b) Ti 2p XPS spectra of the LTO electrodes collected at various points indicated in the voltage profile in (a), which correspond to lithiated capacities of (i) 40 mA h g ⁻¹ , (ii) 80 mA h g ⁻¹ , (iii) 120 mA h g ⁻¹ , and (iv) 160 mA h g ⁻¹ . (c) Ti 2p XPS spectra obtained from the LTO electrodes collected after 50% charging in a LTO/LNMO full-cell.	38
Figure 3. Galvanostatic lithiation voltage profile of Li/LTO cell, which contain H ₂ O in electrolyte	39
Figure 4. Thermo Gravimetric (TG) analysis in N ₂ atmosphere.....	40
Figure 5. Ti 2p XPS spectra change in H ₂ O removal electrode after pre-cycling.....	41
Figure 6. (a) Comparison of the galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles (50 th cycle) of the Li/LTO cells obtained at 60 °C. Pre-cycling was conducted at 25 °C at two different rates, namely 0.1 C and 0.5 C. (b) Comparison of the cycle retention of Li/LTO cells measured at 60 °C with a current density of 160 mA g ⁻¹ . The cells were pre-cycled at 0.1 C and 0.5 C. The Coulombic efficiency of two cells during the pre-cycling step is presented in the inset.....	44
Figure 7. TEM images of the LTO surface immediately after pre-cycling.....	47
Figure 8. FE-SEM image of the LTO surface with the five AES measurement spots marked.	48

Figure 9. (a) Evolution of the open-circuit voltage (OCV) of the Li/LTO cells during storage at 60 °C and (b) de-lithiation capacity measured at 25 °C immediately after storage. The Li/LTO cell was cycled five times at 25 °C (pre-cycled) at two different rates and lithiated to the pre-determined capacity (160 mA h g ⁻¹). The cell was then stored at 60 °C for 3 days under open-circuit condition. Current density for (b) was 1.6 mA g ⁻¹ (0.01 C).....	52
Figure 10. The C 1s, F 1s, and O 1s XPS spectra obtained for the LTO electrode pre-cycled at 0.1 C and 0.5 C.....	53
Figure 11. (a) and (b) Atomic percent of Ti and F calculated from the depth-profiling AES spectra. The Li/LTO cells were cycled at 60 °C 100 times after pre-cycling at two different rates. (c) AC impedance spectra measured for two Li/LTO cells after the 100 th cycle. Note that the measurements were made at the fully de-lithiated state of LTO (OCV = 2.3-2.5 vs. Li/Li ⁺) to exclude the contribution from charge transfer resistance.....	56
Figure 12. (a) and (e) TEM images of the LTO electrodes cycled 100 times after pre-cycling at two different rates; (b) and (f) EDX mapping of Ti and F; (c) and (g) EDX mapping of Ti; and (d) and (h); EDX mapping of F. Note that the EDX mappings of Ti and F were overlapped in (b) and (f).	58
Figure 13. Comparison of the galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles (1 st and 50 th cycles) for the Li/graphite cells measured at 60 °C. Pre-cycling was performed at 25 °C at 0.1 C and 0.5 C.	59
Figure 14. Comparison of cyclability (60°C) LTO/Li cell between VC added-cell and	

the counterpart.	63
Figure 15. The de-lithiation capacity (60°C , 1.6 mA g^{-1}) delivered by the fully lithiated LTO stored at 60°C 3 days	64
Figure 16. The Ti 2p XPS depth spectra obtained from the charged LTO after 5 th cycle.	66
Figure 17. Schematic diagram for surface film formation on LTO electrode when using the VC-additive	67
Figure 18. Effects of initial pre-cycling rate to elevated temperature (60°C) cycling...	68
Figure 19. Comparison of cycleability (60°C) LTO/Li cell between carbon-free and carbon-added electrode.....	73
Figure 20. Atomic percent of Ti calculated from the depth-profiling AES spectra. The Li/LTO cells were cycled 100 times at elevated temperature (60°C)	74
Figure 21. Comparison of Coulombic efficiency (60°C) Li/LTO cell between carbon-free and carbon-added electrodes.	75
Figure 22. Comparison of FE-SEM image between carbon-added and carbon-free electrode after 2-days storage (25°C)	78
Figure 23. Comparison of XPS spectra Ti 2p, O 1s between carbon-added; (a),(c) and carbon-free; (b),(d)	79
Figure 24. Comparison of XPS Ti 2p spectra between carbon-added and carbon-free electrode after first cycle lithiation reaction	80
Figure 25. Schematic diagram for surface film formation on LTO electrode in the carbon-added/ or free electrodes.	85

Figure 26. Schematic illustration for ‘fluorine indicator’ experiments design.	86
Figure 27. XPS depth spectra of fluorine indicator experiments	88
Figure 28. (a) Schematic illustration of spontaneous chemical reaction, (b) Schematic illustration of double layers surface film model in carbon-added LTO electrode.	89
Figure 29. Atomic composition in the SiO surface films, which was calculated from the XPS data obtained before and after the storage at 25°C for 48 h.....	92
Figure 30. Comparison of carbon-free electrode Ti 2p XPS spectra between pristine and storage after 60°C for 7 days	93
Figure 31. Photo image of conductive carbon (Super P) dispersion in two binder solutions.....	97
Figure 32. Contact angle measurement on the LTO electrode	98
Figure 33. (a) and (b): FE-SEM image for the EtOH-added and EtOH-free electrode surface. In the (a), dotted line (marked by arrows and (c)) represents carbon agglomeration and resulting EDX data is shown in the (c). Likewise, marked by (d) in (a) represents normal electrode surface and EDX data is shown in the (d).	100
Figure 34. Rate performance of two Li/LTO cells for lithiation and de-lithiation	103
Figure 35. The current pulse and the resulting voltage transients for two Li/LTO cells in the hybrid pulse power characterization (HPPC) test. Two voltage profile is combined for easy comparison. The cell internal resistance (ΔR) at each current pulse is calculated from $\Delta V = i \times \Delta R$	104

List of Tables

Table 1. Atomic percent (%) of titanium calculated from the AES measurements at five spots marked in Fig. 8	49
Table 2. Average and standard deviation of titanium atomic percent measured by AES	65
Table 3. Comparison of OCV change during the storage in room temperature.....	87
Table 4. Internal resistance in the LTO electrode, which was calculated from the voltage drop in Fig. 35.....	105

Contents

국 문 초 록	i
List of Figures.....	iv
List of Tables	viii
1. 서 론	1
2. 배경 이론	5
2.1. 전기화학 전지의 원리.....	5
2.2. 리튬 이온 이차전지	7
2.3. 리튬이온 이차 전지의 구성	10
2.3.1. 음극 물질	10
2.3.1.1. 흑연 (Graphite)	11
2.3.1.2. 합금계 (Alloying materials)	12
2.3.1.3. 산화물계.....	13
2.3.2. 양극 물질	14
2.3.2.1. 층상 구조.....	15
2.3.2.2. 스피넬 양극재료	16
2.3.2.3. 올리빈 구조.....	17
2.3.3. 전해질	18

2.3.3.1. 유기 용매 (Organic solvent)	19
2.3.3.2. 리튬 염 (Lithium salt)	20
2.3.3.3. 첨가제 (Additive)	21
2.4. SEI (Solid electrolyte interphase) layer	23
2.4.1. 음극 계면	24
2.4.2. 양극 계면	25
3. 실험방법	27
3.1. 전극의 제작	27
3.2. 전지의 제작	28
3.3. 전기화학 분석	29
3.3.1. Pre-cycling rate 조절을 통한 표면 필름 생성 제어	29
3.3.2. 도전재 비율에 따른 LTO의 수명 성능 실험	30
3.3.3. 에탄올을 이용한 도전재 분산도 향상 효과	30
3.4 기기 분석	31
3.4.1. X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	31
3.4.2. Auger 전자 분광법 (Auger electron spectroscopy, AES)	32
3.4.3. 기타 기기 분석 방법	33
4. 결과 및 고찰	34
4.1. Pre-cycling rate에 따라 생성된 표면 필름의 passivation ability 차이가	

고온 수명 성능에 미치는 영향	34
4.1.1. LTO 표면 필름이 전해질의 환원 분해로 생성되는지 여부	34
4.1.2. Pre-cycling rate의 변화에 따른 표면 필름의 passivating ability의 차이	42
4.1.3. VC 첨가제의 사용을 통한 공정성 향상	58
4.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전극 내에서 도전재가 전기 화학적 특성에 미치는 영향 ..	66
4.2.1. 도전재의 유무에 따른 전해질과의 반응성 차이	69
4.2.2. 수계 바인더 시스템에서 분산재 사용에 따른 도전재 분산 효 과	94
References	108
Abstract	114

1. 서론

과거로부터 에너지에 대한 수요는 끊임 없이 이어져 왔다. 최근 환경오염 및 각종 규제와 맞물려 그 요구 형태가 ‘친환경 에너지’로 바뀌었지만 그 수요는 역시 계속되고 있다. 친환경적으로 생성된 에너지 역시 중요하지만 그에 관한 관리 또한 중요하다. 친환경 적으로 생성된 에너지 그리고 이렇게 생성된 에너지를 저장하는 시스템이 전지이다. 과거 Ni-Cd (니켈-카드뮴) 전지, Hg-Pb (수은-납) 전지 등 다양한 전지들이 사용 되었으나[1-3] 현재에는 대부분의 전자기기들이 지속적으로 충전 및 방전이 가능한 리튬 이온 이차 전지를 사용하고 있다. 리튬 이온 이차전지 (Lithium-ion secondary battery)는 높은 에너지 밀도, 뛰어난 가역성, 합리적인 가격, 친환경적인 요소들로 인해 차세대 에너지 저장 소재로 떠오르고 있다. 리튬 이온의 산화 환원 전위는 (-3.04 V vs. H₂/pt)로 매우 낮은 산화/환원 전위를 가지고 있고, 또한 알칼리 금속 중 가장 가벼운 금속의 특성을 가짐으로 인해 단위 무게 당 에너지 밀도가 다른 전지 대비 우수한 성능을 가지고 있다[4-6]. 구성 요소 역시 중금속을 포함하는 것이 아니므로 과거 다른 전지에 비해 인체에 덜 해롭고 친환경적인 요소를 가지고 있는 전지이다.

리튬 이온 이차 전지는 1990년 일본의 Sony사에 의해 상용화된 이후로 지속적인 성능 개선과 개발로 인해 30년 가까이 지난 지금 많은 발전이 이루어졌다. 그러나 아직도 전극 재료의 한계 및 안전성 등 다양한 요인으로 인해 그 사용 물질에 있어서는 1990년대 개발 초기의 물질인

음극-흑연과 실리콘, 양극-LiCoO₂의 단계에서 크게 벗어나지 못하고 있다[7-10].

과거의 소형 전자기기에서 이차전지의 활용도가 높았다면 현재는 전기자동차 (HEVs, PHEVs, EVs), energy storage system (ESS)과 같은 중대형 전지 분야에서 활용되기 위해 많은 연구가 진행 중이다. 중대형 이차전지로의 발전을 위해서는 더욱 더 많은 요구 사항이 필요한데 장기 수명 성능, 고용량 및 고출력 성능을 가진 전지가 필수적이다. 특히 중대형 이차전지는 그 특성 상 전지의 교체가 매우 어렵게 때문에 장기 수명 및 안정성 등에 대한 요소가 중요하다. 과거 합금계 물질 (Zn, etc.) 전환 반응 물질 (CoO, ZnO, Fe₃O₄ etc.) 등 고용량 음극 물질 대한 연구가 활발하였으나 큰 부피 변화로 인한 좋지 않은 수명 성능이 단점으로 지적되어 상용화에 이르지 못하였다[11-13]. 즉, 고용량에 해당하는 물질이더라도 수명 성능이 좋지 못하면 그 사용에 있어서 한계가 있다. 그 이후 silicon 계열들에 대한 연구 또한 많이 진행되고 있으며 바인더 및 morphology 변화 등을 통해 부피 변화 억제를 막음으로써 수명 성능을 향상시키려는 시도 등을 하고 있다[14-16].

이 외에도 다양한 음극 물질들의 연구가 이루어 지고 있는데 그 중 매우 좋은 수명을 가지고 있고 또한 고출력 성능 또한 가지고 있는 음극 물질로 spinel Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) 가 주목을 받고 있다. LTO는 zero-strain 특성을 가지고 있으며 이로 인해서 뛰어난 안전성을 바탕으로 매우 좋은 수명 성능과 고속 성능으로 인해 차세대 음극 물질로 연구되고 있다[17-20].

LTO는 리튬 이온과 삽입/탈리 반응을 함에 있어서 1.55 V (vs. Li/Li⁺) 에서

반응이 진행되며 175 mA h g^{-1} 의 이론 용량을 가진다. 리튬 이온의 삽입/탈리 반응에 따라 spinel 구조에서 rock-salt 구조로 변화를 거치게 되며 뛰어난 고속 성능 외에도 아주 좋은 가역성과 구조적 안정성을 가진다[21-23].

이러한 특징을 가지는 LTO는 일반적인 음극 재료와는 다르게 $1.55 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 라는 높은 반응 전압을 가지고 있고 이에 따라서 과거에는 ‘No-SEI’ 물질이라고 불리었다. 그러나 최근 연구에서는 높은 반응 전압에도 불구하고 LTO 표면에서도 전해질의 환원 반응이 일어나서 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 즉, 표면 필름이 생성된다는 연구가 보고 되고있다. 대표적인 연구는 다음과 같다. 첫번째 사이클에서 생성된 표면 필름이 LTO 표면의 추가적인 사이클에서 LTO 표면에서 발생하는 미세한 비가역적인 구조 변화를 막아준다거나 또는 도전재의 유무에 따른 전해질과 LTO의 반응성 차이, 표면 필름 생성으로 인한 gas 발생 문제점 등 다양한 측면에서 표면 관련 연구들이 이루어 지고 있다[24-27].

이러한 표면 피막, 즉 음극에서의 SEI가 많은 연구가 되고 있는 것은 SEI가 리튬 이온 이차전지의 성능에 많은 영향을 미치기 때문이다. SEI 생성은 리튬 이온과 전자를 소모하기 때문에 비가역 용량을 생성시키고 효율 측면에서 불리한 현상이다. 그러나 SEI는 전극 물질을 감싸면서 생성되기 때문에 전극 물질 표면에서 일어나는 추가적인 전해질의 환원 반응을 막기 위해 일정한 양의 SEI는 필수적인 조건이다. 즉, SEI에 의해 전극이 보호를 받는다고 할 수 있으며 이러한 역할로 인해 SEI 생성에 대한 연구는 매우 의미가 크다고 할 수 있다. 실제로 SEI는 저항적인 요소 그리고 비가역적 생성이라는 특성을 가지고 있기 때문에 SEI의 두께, 내부

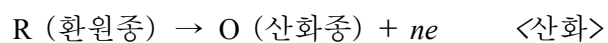
성분, 균일도 등이 이차 전지의 성능에 많은 영향을 끼친다고 알려져 있다[28-31]. 특히 음극 표면 필름은 음극의 장기 수명 성능에도 많은 영향을 끼치기 때문에 LTO에서 역시 그 연구의 필요성이 있다고 할 수 있다.

본 연구에서는 지금까지 알려진 바와는 다른, 즉 LTO의 표면 필름 생성에 관하여 연구하였다. LTO의 표면 필름 생성이 알려짐에 따라 이를 고려할 필요성이 있고 이를 조절하여 수명 성능을 개선할 수 있었다. 이를 위해 LTO에서 얇고 균일한 표면 필름의 생성 방법으로 화성 공정에서 전류의 변화를 가하였고 다른 물질과는 다른 LTO에서의 특이한 표면 필름 생성 메커니즘에 대하여 연구하였다. 수명 성능은 고온(60°C)에서 진행하였는데, 그 이유는 다음과 같다. 고온에서는 모든 반응의 속도가 빨라지므로 상온에서 영향이 미미했던 반응들이 단기간에 있어서 중요한 퇴화 메커니즘으로 작용할 수 있다. 즉 가속화 실험의 의미를 가진다고 할 수 있다. 나아가 후술하듯이 LTO에서는 도전재의 유무가 중요한 요소인데 이러한 전극 제조 과정에서 도전재를 잘 분산시켜 LTO의 속도 특성 향상시키는 방법에 대하여도 추가적인 연구를 진행하였다.

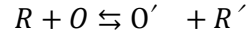
2. 배경 이론

2.1. 전기화학 전지의 원리

전기화학 (Electrochemistry) 은 물질간의 전자 이동에 의한 산화 환원 반응과 그에 따른 전극에서의 여러가지 현상을 다루는 학문이다. 1781년 갈바니가 동물 전기를 발견된 것에서부터 시작되어 이탈리아 볼타의 볼타전지 발명을 통해 이온의 흐름 및 전기의 흐름을 발견하고 현재까지 이를 응용하여 많은 분야에서 발전을 이룩하였다. 이러한 전기화학 반응은 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.



전기화학 전지는 위의 반응을 응용하는 것인데, 한쪽 전극에서의 산화 반응과 동시에 반대 전극에서 환원 반응이 일어나게 되며 이 때 양 반응의 표준 기전력 차이에 의해 에너지를 발생시키게 된다. 위의 반응식에서 볼 수 있듯이 전기화학 반응은 일반적인 화학 반응과 다르게 전자의 이동을 수반하게 된다. 위 산화 반응은 항상 환원 반응을 수반하게 되며 그 역 또한 같다. 두가지 반응은 항상 동시에 일어나므로 이를 전체 반응식으로 나타낼 수 있고 반응 계수와 같이 표현하면 다음과 같다.



위 반응을 표준 깁스 자유 에너지 변화식과 평형 상수와 연관지어 정량적으로 나타낸 식이 Nernst Equation 이며 다음과 같다.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R}$$

위 Nernst Equation을 통해 표준 상태가 아닌 조건에서의 전위를 계산할 수 있고 유용하게 쓰인다.

전기화학 전지는 서로 다른 이온화 경향을 가진 두개의 반쪽 전지로 셀을 구성할 수 있는데 이 때 반쪽전지의 작동 전압을 표준 기전력으로 나타낼 수 있고 완전지에서는 표준 기전력의 차이에 해당하는 값을 가지게 된다. 일반적으로 환원 경향이 높은 전극을 E_{RHS} 라고 나타내고 산화 경향이 큰 전극을 E_{LHS} 라고 놓고 Nernst Equation에 대입하면 완전지의 기전력을 구할 수 있다.

$$E_{cell}^{\circ} = E_{RHS}^{\circ} - E_{LHS}^{\circ}$$

$$E_{cell} = E_{eq}^c - E_{eq}^a = (E_R^o - E_O^o) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R}{a_O}$$

위의 식을 토대로 계산한 값은 열역학적으로 결정되는 값이다. 일반적으로 전지가 작동할 시 전극, 전해질, 도선 등 다양한 저항 요소가 있기 때문에 실제 작동되는 전압은 위의 값에서 모든 전압 강하 (Voltage drop) 요소를 뺀 값으로 정의할 수 있다.

$$E_{wk} = E_{cell} - \eta_a - \eta_c - iR_{total}$$

η_a η_c 는 전극에서 생길 수 있는 과전압을 말하며 R_{total} 은 전해질, 분리막, 도선 등 모든 저항을 포함하는 값이다. 이와 같이 전기화학 전지는 전기 화학적 반응인 산화 환원 반응을 이용하여 전자를 이동시키고 에너지를 발생시키는 것이다.

2.2. 리튬 이온 이차전지

리튬 이온 이차전지는 리튬 이온의 이동을 기반으로 하는 전지로 리튬 이온을 저장할 수 있는 두 전극에서의 산화 환원 반응을 기본으로 한다. 아래와 같은 장점으로 인해 과거 중금속 전지의 대부분이 리튬 이온 이차 전지로 대체되고 있으며 군사, 항공 우주 분야 등 다양한 분야에서 적용되고 있다. 리튬이온 이차 전지의 장점은 다음과 같다.

- (1) 금속 중 낮은 가장 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 또한 가장 가벼운 금속이므로 다른 전지보다 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- (2) 과거 전지와는 다르게 중금속을 사용하지 않으므로 Toxic하지 않고 상대적으로 친환경적인 특성을 가지고 있다.
- (3) 뛰어난 가역성을 가지므로 좋은 수명 성능을 가지게 된다.
- (4) 자가 방전률이 낮고 유지 관리 비용이 거의 들지 않는다

Fig. 1은 리튬 이온 이차전지의 모식도를 나타낸 것이다. 일반적으로 음극은 층상 구조가 잘 발달 된 흑연 (graphite)를 사용하고 양극의 경우에는 LiCoO_2 를 일반적으로 사용한다. 양 음극 외에도 리튬 이온의 이동 통로가 되는 유기 전해질, 그리고 내부 전지 단락을 막아주는 분리막으로 구성되어 있다. 전지가 충전되면 음극의 경우에는 층상 구조로 lithiation 반응이 일어나면서 리튬 이온의 삽입 반응이 일어나고 반대로 양극의 경우 delithiation 반응이 일어나면서 리튬 이온의 탈리가 일어나게 된다.

위의 모식도와 같이 리튬 이온과 전자가 이동함에 따라서 전류가 발생하게 되는 원리이다. 양극 및 음극의 전극 물질에 따라 리튬 이온의 삽입/탈리 되는 정도 그리고 그에 따른 전해질의 반응 등 매우 다양한 변수로 인하여 리튬 이온 이차 전지의 성능이 결정되게 되며 이는 후술한다.

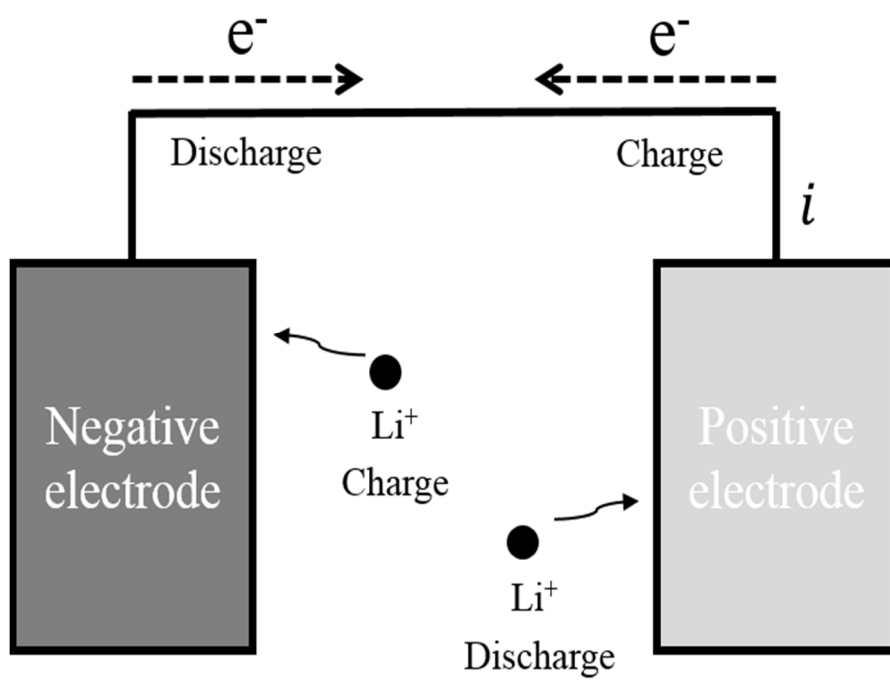


Figure 1. Schematic description of representative lithium-ion battery

2.3. 리튬이온 이차 전지의 구성

리튬 이온 이차전지의 4대 구성 요소는 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 나눌 수 있다. 전지의 4대 구성 요소 외에도 다양한 전지의 구성 요소들이 전지의 성능에 많은 영향을 미친다. 아래에서는 4대 구성요소의 대표적인 것들에 대하여 알아본다.

2.3.1. 음극 물질

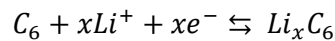
개발 초기의 리튬 이온 이차전지는 양극으로 TiS_2 를, 음극으로는 리튬 금속을 사용하였으나 lithium dendrite의 성장 문제와 이로 인한 내부 단락 및 안전성 문제가 대두되면서 리튬 금속 자체를 음극으로 사용할 수 없었다[32-34].

이러한 문제점을 해결하기 위해 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능하고 반응 전위가 리튬 금속과 최대한 가까운 물질인 탄소계 재료를 사용함으로써 해결할 수 있었다[35]. 탄소계 음극 물질은 대표적인 것으로 흑연을 들 수 있고 그 외 리튬 금속 반응 영역과 가까운 반응을 하는 물질로는 고용량 음극 물질인 Si 계열 등이 있다. 음극의 경우 충전 시 리튬 이온이 환원되는 반응이 일어나게 된다. 리튬 이온의 환원 반응과 함께 전해질의 환원 반응 또한 일어나게 되고 이로 인해 음극 표면에 SEI가 생성되게 되며

이는 이차 전지의 성능에 많은 영향을 끼치게 된다. 본 연구에서도 이를 중심으로 표면 필름과 수명 성능과의 관계를 논한다.

2.3.1.1. 흑연 (Graphite)

가장 대표적인 음극 탄소 재료이다. 탄소계 물질은 리튬 이온 이차 전지가 상용화된 이후로 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 음극재 중 하나이다[6]. Graphite의 경우 아래와 같은 반응식을 통해 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 이루어진다. 아래 식을 통해 계산한 이론 용량은 372 mA h g^{-1} 의 값을 가진다.

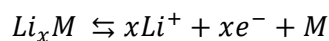


탄소계 음극은 크게 흑연계(graphite), 비흑연계(non-graphite)로 나눌 수 있으며 비흑연계는 하드 카본 (hard-carbon)과 소프트 카본 (soft-carbon)으로 구성된다. 소프트 카본은 열처리를 통해 흑연화가 가능한 것을 뜻하고 하드 카본은 그렇지 못한 물질을 뜻한다. 현재는 가역 용량이 높고 단가가 낮은 천연 흑연 (natural graphite)가 많이 사용되고 있으며 천연 흑연의 경우는 $320\sim330 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 가역 용량을 가진다[36]. 흑연의 경우 작동 전위가 리튬과 매우 가깝고 삽입/탈리에 따른 작은 부피 변화로 인한 구조의 안정성으로 1990년대 상용화된 이후로 아직까지도 대표적으로 사용되고 있는 음극 물질이다.

흑연은 위에서 언급한 장점들을 가지고 있지만 가역 용량 면에서 단점이 있다. 이러한 제한된 용량을 해결하고자 고용량 음극 물질에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[14, 37-39]. 대표적으로 합금계 물질, 전이 금속 산화물계, 실리콘 및 실리콘 산화물에 대한 연구가 진행되었으며 이에 관해서는 후술한다.

2.3.1.2. 합금계 (Alloying materials)

탄소계 물질은 이론적으로 372 mA h g^{-1} 라는 제한된 용량을 가지고 있기 때문에 이를 대체하기 위한 많은 연구가 이루어졌고 그 중 하나가 합금계 물질이다. 리튬 이온이 층간 구조 사이로 삽입/탈리가 일어나는 탄소계 물질과는 다르게 충/방전 시 리튬 이온과 alloying/dealloying 반응이 일어나면서 용량을 발현한다. 대표적으로 Si를 들 수 있는데 Si의 경우 이론적으로 3500 mA h g^{-1} 이상의 가역 용량을 발현할 수 있고 이는 탄소계 물질보다 10배에 가까운 수치이다. Si 이외에도 Ga, Ge, Al, In, Sn, Bi, Sb등이 합금계 물질로 작용할 수 있으며 대부분이 탄소계 물질보다 많은 용량을 발현한다[40-43]. 대표적인 물질인 Si의 경우 지구에서 두번째로 매장량이 많은 원소이기도 한바, 고용량에 대한 필요성이 증대되는 최근 이차 전지 개발 경향으로 볼 때, 매력적인 물질 임에는 틀림없다. 합금계 금속의 리튬 이온과 전기화학 반응식은 다음과 같다.

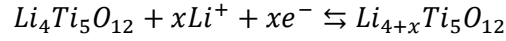


이들 합금계 금속의 경우 가역 용량은 크지만 리튬 이온과 반응 시 100~300% 이상의 부피 변화가 크다는 문제점이 있다[44, 45]. 리튬 이온의 삽입 탈리에 따른 부피 변화가 크게 되면 다양한 문제점을 가지게 된다. 부피의 변화에 따른 입자의 깨짐 (pulverization), 저항 증가, 용량 및 수명 성능 퇴화 등 다양한 문제점을 내포하게 된다. 이를 해결하기 위해 나노 입자의 도입으로 인한 부피 변화의 최소화, 활성/비활성 금속 복합체, 합금 탄소 복합체 등 큰 부피 변화를 해결하기 위한 많은 연구가 있었다[46, 47].

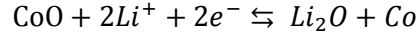
2.3.1.3. 산화물계

금속 산화물계 음극 물질은 크게 두 가지 종류로 나눌 수 있다. 기본 결정 구조를 유지하면서 구조 사이로 리튬 이온의 삽입/탈리가 일어나는 경우와 리튬 이온의 삽입에 따라 금속 산화물 간의 결합이 분해되면서 금속 (metal)과 리튬 산화물로 분해가 되는 경우로 분류할 수 있다. 전자의 대표적인 경우가 본 논문에서 주로 언급하게 될 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)이다. 이 외에도 rutile, anatase TiO_2 등이 있다[48]. 이 물질들은 대체적으로 반응 전압이 높으며 언급하게 될 전환 반응을 거치는 물질보다 용량이 작은 특성을 가지고 있다. 기존의 구조를 유지하므로 구조적인 안정성이 높고 리튬 이온의 삽입/탈리에 따른 부피 변화가 작다는 특징이 있다. 대표적인 물질인 LTO에 대한 반응식은 다음과 같으며 금속 산화물 결정 구조가 유지된 채 리튬 이온만 이동하는 형태의 반응식이 된다. 자세한 내용은

후술한다.



다른 반응 형태인 전환 반응에 해당하는 금속 산화물은 주로 전이 금속 산화물 형태를 가진다. 리튬과 반응 시 원래 가지고 있던 결정 구조가 깨어지면서 나노 크기의 금속 입자와 Li_2O 를 형성하게 된다[49]. 이 반응을 전환 반응 (conversion reaction) 이라고 하며 이 반응 역시 일반적으로 리튬 이온의 삽입/탈리 시 큰 부피 변화를 수반하게 된다. 따라서 이러한 반응의 특성으로 인해 수명 성능 역시 좋지 않다. 대표적인 전이금속 산화물로 전환 반응을 진행하는 CoO 의 반응식은 다음과 같다.



2.3.2. 양극 물질

리튬이온 이차 전지의 초기에는 대부분 $LiCoO_2$ 를 사용하였다. 그러나 상변이로 인한 제한된 용량으로 인해 다양한 양극 재료에 대한 연구가 이루어졌다. 주로 Mn , Ni 등 다른 리튬 금속 산화물에 대한 연구가 많이 진행되었으나 상변이, Mn 용출, 고전압으로 인한 전해질의 산화 등으로 인해 실제 상업화 되기까지 많은 난관들이 있었다. 최근에는 전이 금속들을

적절한 비율로 혼합한 물질인 NCM 계열 물질들이 많은 연구가 이루어지고 있으며 현재 상용화까지 진행된 단계이다.

2.3.2.1. 층상 구조

층상 구조는 리튬과 전이 금속, 산소 원자가 쌓이면서 구조를 형성하고 이 때 산소 원자의 배열 방법에 따라 다른 구조를 가지게 된다. 산소 원자의 배열 방법에 따라 육방최밀충진 배열과 입방최밀충진 배열이 있다. 이 구조는 최고로 밀집된 층상 구조를 형성하며 산소들 사이에 사면체 틈새자리 (tetrahedral site)와 팔면체 틈새자리 (Octahedral site)를 형성한다.

층상 구조의 대표적인 물질로 LiCoO_2 가 있다. LiCoO_2 는 제조가 쉬워 대량 생산이 용이하고 현재 상용화된 리튬 이온 이차 전지의 중요한 양극재료로 사용되고 있다. 실제 LiCoO_2 양극재는 밀도가 5.1g/cm^3 으로 리튬 이온 이차전지 양극재 중에서 가장 높은 값을 보이므로 높은 부피당 에너지 밀도를 가진 전극을 얻는데 유리한 점을 지니고 있다[50]. LiCoO_2 는 충전과정 중 리튬이 빠져나가면 MO_2 층의 산소 원자들 간의 반발력에 의해 c축 방향으로 결정 구조가 팽창하며, 충전 과정에서 리튬의 조성에 따라 구조적으로 안정한 결정구조를 갖는 상으로 전이가 일어난다. 이 때 양극재로 사용할 수 있는 영역은 상전이가 없는 단일상 영역이며, 충전 정도 (Stage of Charge, SOC)를 증가시킬수록 리튬 이온이 구조 내부로부터 빠져 나가면서 산소 이온간의 반발력이 증강하여 구조의 팽창이 일어나고 SOC가 50% 이상이 되면 단사구조 (monoclinic)로 상전이되어 비가역 용량이

나타나게 된다. 따라서 LiCoO_2 의 이론 용량은 275 mA h g^{-1} 이지만 실제 용량은 상변이가 발생하지 않는 범위인 $4.25 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 의 범위에서 사용되어 약 150 mA h g^{-1} 정도이다[51].

또 다른 대표 물질로는 LiNiO_2 양극 재료가 있다. LiCoO_2 와 같은 층상 구조를 가지나 Ni은 3가의 원자가 보다는 2가를 선호하는 경향이 강하여 정확한 상을 구현하기 쉽지 않다는 특성이 있다[52]. 또한 Ni^{2+} 는 리튬의 이동을 방해하고 비가역을 크게 증가시켜 가역 용량을 감소시키는 원인이 된다. 이런 문제를 해결하기 위하여 과거부터 Ni을 다른 금속으로 치환하고자 하는 시도가 있었다. 특히 Ni의 일부를 Co로 치환함으로써 부분적으로 해결될 수 있었다[53]. 적은 양의 Co 도핑으로 상당한 구조 안정 효과를 얻을 수 있었다. 언급한 단점에도 불구하고 Ni 계는 LiCoO_2 에 비해 가역 리튬 이온량이 20~30% 정도 많아 고용량화에 유리한 장점을 지니고 있어 지속적으로 연구되고 있다.

2.3.2.2. 스핀넬 양극재료

스핀넬 구조에서 산소 이온의 충전 구조는 면심 입방 구조 (FCC, face centered cubic)로서 층상 구조와 비교하면 전이 금속 및 리튬 이온의 위치에만 차이가 있다.

스핀넬 구조를 갖는 대표적인 양극 물질로는 LiMn_2O_4 가 있다. $4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 영역에서 148 mA h g^{-1} 의 이론 용량을 발현한다[54]. Mn은 풍부한 매장량으로 인한 저렴한 가격과 구조의 안정성으로 인해 전지의 안전성이 우수하여

전기자동차와 같은 고안전성 대용량 전지에 적합한 재료로 알려져 있다. 그러나 Jahn-Teller distortion 및 불균형화 반응 (disproportionation, $2\text{Mn}^{3+}=\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{4+}$)으로 인해 Mn 용출 등의 문제가 풀어야할 과제로 남아있다[55]. 이를 막기 위해 낮은 산화수의 금속을 도핑하여 평균 산화수를 높이거나 Al, Mg 같은 이중 원소를 도핑하여 구조적 안정을 꾀하는 연구가 많이 보고 되었다.

또 다른 스핀넬 구조의 양극재는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 를 들 수 있다. 이 물질은 LiMn_2O_4 에서 Mn^{3+} 의 절반을 Ni^{2+} 로 치환한 것으로 산화수의 보상을 위해 Mn은 4+로 전부 존재하게 된다. 따라서 전술한 Mn 용출과 같은 구조적 문제에서 비교적 자유로우며 다른 양극재와는 다르게 4.7 V (vs. Li/Li^+) 에서 반응이 일어나므로 높은 에너지 밀도를 구현하는데 유리하다. 그러나 높은 작동 전압에 따른 전해질의 산화 분해 반응이 일어남으로 인해 낮은 쿨롱 효율, 피막 생성등의 문제가 있다고 알려져 있다. 이를 개선하기 위해 전해질 첨가제를 이용하거나 표면 코팅 또는 이중 원소의 도핑으로 해결하고자 하는 연구가 이루어 지고 있다[56, 57].

2.3.2.3. 올리빈 구조

대표적인 올리빈 계열 양극 활물질로 고려되고 있는 것이 LiFePO_4 이다. 가장 많이 사용되고 있는 양극 물질인 LiCoO_2 는 코발트의 비싼 가격이 문제되지만 LiFePO_4 의 구성 성분 중 하나인 철은 가장 풍부한 금속 중 하나로 훨씬 저가이며 환경 친화적인 금속으로 장점을 가진다. 반응 전압은

3.4 V (vs. Li/Li+) 로 다른 양극 물질에 비해 낮은 작동 전위를 가지며 170 mA h g⁻¹의 이론 용량을 가진다[58].

이 물질의 특성은 충/방전 전압 곡선이 평탄한 모양으로 나타나는 특징을 가진다. 이는 충/방전 과정에서 리튬 이동이 상의 경계가 이동하는 경우에 나타나는 현상으로 (two phase reaction, LiFePO₄-FePO₄) 반응에 따라 Gibbs 자유 에너지 곡선에서 리튬의 화학 전위가 변하지 않기 때문에 나타나는 것이다.

낮은 작동 전위와 더불어 크게 문제 되는 것은 전기 전도도가 상당히 낮다는 것이다. 이는 1차원 채널을 통해 리튬 이온이 이동하기 때문이며 다중산 음이온 (PO₄³⁻)를 포함한 재료들의 일반적인 특징상 전자 전도도 또한 상당히 낮아서 충/방전 시 심각한 분극 현상이 일어날 수 있다는 문제도 있다. 이를 개선하기 위하여 탄소 코팅, 이종 원소의 도핑 방법 등이 많이 사용되고 있다.

2.3.3. 전해질

리튬 이온 이차전지는 화학적 에너지와 전기적 에너지의 상호 교환이라고 할 수 있는데 이를 위해 외부적으로는 전자의 이동이, 내부적으로는 이온의 이동이 일어나면서 닫힌 고리 (Closed loop)를 형성하여야 한다. 전자의 이동은 도선을 통해 이루어지는 반면, 이온 전도는 전해질에 의해서 이루어진다. 올리빈 계열의 양극 물질 부분에서 전술한 것과 마찬가지로

전해질에서 역시 낮은 이온 전도도는 충/방전 시 저항으로 작용할 수 있으므로 이 역시 높은 이온 전도도가 요구된다. 일반적인 전해질에서의 이온 전도도는 다음과 같은 식으로 결정 된다.

$$\sigma = N_A e \sum |z_i| c_i u_i$$

여기서 N_A , e , z_i , c_i , u_i 는 각각 아보가드로 수 (Avogadro's number)와 전자의 전하량, 이온종 i 의 전하량, 농도, 이동도를 나타낸다. 위의 이온 전도도 외에도 작동 전압 이상의 전기 화학적 안전성, 사용 가능한 온도의 범위, 가격 등이 고려된다. 리튬 이온 이차 전지에서 전해질의 성질은 리튬 염과 용매의 성질에 의해서 결정되며 따라서 최적의 조합을 찾는 것이 중요하다. 또한 그 조합에 첨가제를 넣음으로 인해 부족한 성능을 보충하기도 한다.

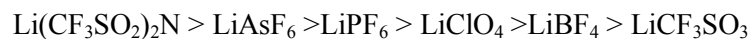
2.3.3.1. 유기 용매 (Organic solvent)

리튬 이온 이차전지 내에서 수용액을 용매로 사용한다면 전기 화학적 안정 창 (electrochemical stability window) 밖의 전압 범위에서 물의 산화/환원 반응이 일어날 수 있는데 이 경우 가스 발생으로 인한 분극 (polarization) 및 지속적인 전해질 소모로 인해 안정적인 사용을 담보할 수 없다. 따라서 일반적인 수용액은 사용할 수 없다. 이러한 이유로 유기 용매를 사용하는데 기본적으로 환형 카보네이트와 선형 카보네이트의 조합으로 사용한다. 일반적인 환형 카보네이트는 ethylene carbonate (EC), 선형 카보네이트는

diethyl carbonate (DEC), dimethyl carbonate (DMC), ethylmethyl carbonate (EMC) 등이 있다. 위 환형 카보네이트 (cyclic carbonate)는 높은 유전율을 가져서 리튬 염을 잘 해리시킬 수 있지만 분자 내 전하 편향도가 커 높은 점성을 보인다. 이에 반해 선형 카보네이트 (linear carbonate)는 유전율과 점도가 낮다. 따라서 리튬 이온 이차전지에서의 유기 용매는 선형 및 환형 카보네이트의 혼합 형태로 사용되어 서로의 단점을 상쇄시킨다.

2.3.3.2. 리튬 염 (Lithium salt)

리튬 이온이 산화 환원 반응을 하기 위해서는 리튬 염에서 해리가 되어야 한다. 이 때 음이온의 전하 편향도에 따라서 해리 경향이 달라지기 때문에 리튬 이온과 결합하고 있는 음이온을 잘 선택할 필요가 있다. 일반적으로 리튬 염의 해리 능력은 다음과 같은 순서를 따르게 되는데 주로 불화물이 사용된다는 것에 주목할 필요가 있다.



전술한 대로 전해질은 다양한 요구 조건을 만족하여야 하는 바, 전기화학적 안정성을 고려하여 불화물 루이스산 (fluorinated Lewis acid)인 LiPF_6 나 LiBF_4 가 많이 사용되고 있다.

2.3.3.3. 첨가제 (Additive)

첨가제는 최적점을 찾은 용매와 리튬 염의 조합된 전해질에 소량을 첨가함으로써 전지의 수명, 안전성(Safety), 안정성(Stability) 등에 관하여 기존 전해질이 가지고 있는 단점을 극복하고 성능을 향상시켜 더 효율적으로 전지를 사용하고 하는 것에 첫 번째 목적이 있다. 소량이지만 실제 전지에 끼치는 영향은 매우 크며 첨가제가 양극 및 음극 그리고 전해질 간의 상호 반응을 일으키면서 그 효과가 나타나게 된다. 대표적인 첨가제들의 역할을 살펴보면 다음과 같다.

- 1) 음극 표면의 SEI 형성제: 음극의 경우 SEI layer 가 표면에 형성되는데 기존 전해질보다 높은 전위에서 먼저 반응하여 신속하게 SEI를 형성하고 유지하게 해주는 역할을 한다. 대표적으로 Vinylene carbonate (VC) 와 Fluorinate ethylene carbonate (FEC)가 있다. 주로 고온에서 안정한 SEI layer를 형성한다고 알려져 있다.
- 2) 과충전 방지제 (Over-charge protection): 전지 내부에서 과충전이 일어나게 되면 리튬 금속 전착 (lithium metal deposition)과 같은 현상이 일어나게 되고 이에 따라 안전성에도 큰 문제가 생긴다. 이를 방지하기 위해 생성된 과전류를 전지 내에서 redox-shuttle로 소모시켜 안전성 향상을 꾀하게 된다. 과충전시 많은 부반응을 일으키게 하여 전지를 아예 Shut-down 시켜버리는 Mechanism도 이러한 현상의 일종이다. 대표적으로 Biphenly (BP)가 있다.

- 3) 난연계: 전해질의 연소성을 억제하기 위한 첨가제로 주로 불소를 포함한 계열의 물질이 많이 쓰인다.

2.4. SEI (Solid electrolyte interphase) layer

리튬 이온 이차전지에서는 일반적으로 유기 용매의 전해질이 사용된다. 이 전해질 역시 리튬 이온과 마찬가지로 전극 표면에서 산화/환원 반응을 할 수 있는데 일반적으로 전해질이 전기화학적으로 안정할 수 있는 범위, 즉 전기화학적 전위창 (electrochemical stability window) 밖에서는 전해질도 산화/환원 반응에 참여하게 된다. 전해질이 산화/환원되면 전극 표면에 얇은 부동태막 (solid electrolyte interphase, SEI)를 만들게 되는데 생성된 피막은 전지의 성능에 많은 영향을 미치므로 매우 중요한 연구 분야라고 할 수 있다. 생성되는 SEI는 전해질, 구동 온도 및 구동 전압 등에 영향을 받게 되고 그 특징에 따라 전기화학적, 열적 안전성 등에서 많은 변화를 보인다[59]. 또한 음극이 아닌 양극에서도 전위가 올라감에 따라 전해질의 산화 분해가 일어나서 부동태막이 덮히게 된다.

생성된 SEI는 XPS, FT-IR, NMR등을 통해서 분석할 수 있으며, 최근에는 동위원소를 이용하여 SEI의 구성 성분을 분석해보고자 하는 연구도 이루어지고 있다.

본 연구에서도 전극 표면에서 생성되는 피막과 장기 수명 성능과의 관계를 규명하고자 하는바, 이하에서는 음극과 양극에서의 피막 생성 양상에 대하여 설명한다.

2.4.1. 음극 계면

음극은 대체적으로 리튬 대비 낮은 전위를 유지하게 된다. 즉, 환원 분위기가 강한 상태이며 이에 따라 전해질이 환원되어 SEI가 생성된다는 사실은 충분히 보고되어 있다 [28, 30, 60]. 대표적인 음극인 흑연의 경우, 리튬 이온의 삽입/탈리 반응 전압이 리튬 금속의 산화/환원 전위와 매우 가까울 정도로 낮기 때문에 흑연의 표면에서도 전해질이 환원되어 SEI가 생성된다. SEI는 초기 1~2번째 사이클에서 대부분이 형성되게 되며 이 역시 전자의 이동이 수반되는 전기화학적 반응이기 때문에 초기 사이클의 낮은 쿨롱 효율 (Coulombic efficiency)이 나타나는 것과 궤를 같이 한다. 대체적으로 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 근처에서 SEI가 생성되기 시작하며 초기 수 사이클 이내에서 전극 표면을 대부분 덮게 된다.

전술한 바와 같이 LTO는 1.55 V (vs. Li/Li⁺) 근처에서 리튬 이온의 삽입/탈리 반응이 일어나는데 다른 음극에 비해 상대적으로 높은 반응 전압임에도 불구하고 최근 연구는 SEI가 LTO 표면에서 역시 생성된다고 보고 하고 있다. 본 연구에서도 LTO의 반응에 따른 표면 양상을 관찰하여 피막의 생성과 장기 수명 성능과의 관계를 밝히고자 하며 이에 관해서는 후술한다. LTO의 SEI는 다른 물질과는 약간 다른 특성을 가지고 있는 바 본 연구에서는 SEI라는 용어보다는 표면 필름이라는 용어를 사용하겠다.

SEI는 일반적으로 유기물과 무기물이 다층 구조로 되어있다는 것이 여러 문헌에서 보고 되고있으며 이론적으로 전자는 통과할 수 없고 이온만 통과할 수 있는 막으로 알려져 있다.

음극의 SEI는 다음과 같은 측면에서 요구되는 조건이 있다.

- (1) Si나 Sn과 같이 합금 반응을 하는 음극 또는 전환 반응을 하는 금속 산화물의 경우 충/방전 시 큰 부피 변화를 수반하게 되는데, 이 때 먼저 생성된 SEI가 파괴되지 않도록 기계적 강도가 중요하게 된다.
- (2) 또한 전해질 환원 반응이 많이 일어나는 경우, 추가적인 전해질 환원 반응이 일어나지 않도록 전극 표면을 균일하게 덮어줄 필요가 있다.

위와 같은 요구 조건들은 다양한 변수들에 의해 조절될 수 있으며 일반적으로 사용되는 전해질로 해결하지 못하는 단점은 첨가제를 통해서 문제를 해결하는 경향이 있다. 이에 관해서는 후술한다.

2.4.2. 양극 계면

음극과 다르게 양극 표면에서는 전해질의 산화 반응이 일어난다. 최근 에너지 밀도를 높이려고 하는 요구에 따라 고전압 양극에 대한 연구가 활발히 일어나면서 양극 계면에 대한 연구도 관심을 가지게 되었다. 기존의 4 V (vs. Li/Li⁺) 영역의 양극에서는 크게 문제가 되지 않았지만 대표적인 고전압 양극인 LNMO가 연구되기 시작하면서 전해질의 산화와 이로 인한 문제점들이 대두되었다[61-63].

고전압 양극에서 발생할 수 있는 대표적인 문제는 LiF 생성으로 인한 저

항 증가 및 전해질의 산화로 인한 가스 발생, 피막 용출로 인한 쿨롱 효율 감소를 들 수 있다[64]. 최근에는 이러한 문제점들을 첨가제를 통해 해결 방안을 찾는 추세이다.

3. 실험방법

3.1. 전극의 제작

리튬 티타늄 산화물 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 분말은 LG Chemical로부터 제공받았으며 다른 활물질인 흑연 분말은 DAG87을 사용하였다. 두가지 전극 모두 도전재로 Super P, 바인더로 PVdF (polyvinylidene fluoride)를 사용하였으며 활물질, 도전재, 바인더의 비율은 LTO의 경우 90:5:5_(LTO), 80:10:10_(LTO), 94:0:6_(LTO)로 실험 목적에 따라 다르게 설정하였다. 흑연의 경우에는 94:3:3_(graphite)을 유지하였다. LNMO ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 분말 역시 LG Chemical로부터 제공 받았으며 전극 내에서는 위와 같은 순서대로 94:3:3_(LNMO)로 구성하였다. 전극 제작 방법은 모두 아래와 같은 방법으로 제작하였다.

활물질과 도전재를 정량한 후 유발에서 충분한 시간 동안 혼합하였다. 그리고 바인더를 NMP (N-methyl pyrrolidone, Sigma-Aldrich Co.)에 녹인 용액에 녹여 혼합한 분말에 첨가하였다. 이 때 전극의 점도는 NMP 양을 통해 조절하였다. 이렇게 완성된 슬러리를 20 μm 두께의 알루미늄 호일 위에 도포한 후 120°C의 오븐에서 10분 동안 건조하였다. 제조된 전극은 입자간의 접촉을 향상시키기 위하여 roll-press를 사용하여 압착 과정을 거친 후 11mm 원형으로 천공하여 120°C 진공 오븐에서 10시간 진공 건조 후 이용하였다.

수계 바인더를 이용한 전극 제작 과정은 다음과 같다. 먼저 수계 바인더 용액을 제조하여야 한다. 본 실험에서는 5wt.%의 polyacrylic acid (MW:400,000)을 수계 바인더로 사용하였다. 5wt.%의 polyacrylic acid 용액은 증류수와 polyacrylic acid 분말을 질량 비율 95:5 로 혼합하여 24 시간 stirring 과정을 통해 제조하였다. 전극의 경우 LTO 와 도전재, 바인더를 질량 비율 94:3:3 을 유지하게끔 정량하여 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 도전재의 양을 최소화한 이유는 도전재의 양이 매우 적을 때 분산의 효과를 극대화해서 관찰 할 수 있기 때문이다. 이 후 생성된 슬러리의 점도를 용매를 통해 조절할 필요가 있는데 이 경우 증류수와 에탄올을 7:3 vol.%로 혼합한 용액으로 만든 전극을 EtOH-added, 단순히 증류수만 사용하여 제조한 전극을 EtOH-free 라고 명명한다. 이렇게 제조된 슬러리 역시 20 μm 두께의 알루미늄 호일 위에 도포한 후 120°C 의 오븐에서 10 분간 건조한 후 위에서 언급한 압착 및 건조 과정을 거쳐 전극을 제작하였다.

3.2. 전지의 제작

전기화학 실험을 위한 전지는 2032-type coin cell을 2극 방식으로 사용했다. 반대 전극 (counter electrode) 및 기준 전극 (reference electrode)는 리튬 금속 호일 (Cyprus Foote Mineral)을 사용하였으며 분리막 (Separator)은 다공성의 polypropylene/polyethylene/ polypropylene (PP/PE/PP) membrane을 사용하였다.

전해질은 Pre-cycling 실험의 경우 1.0 M LiPF₆ ethylene carbonate (EC) /

diethyl carbonate (DEC)(3:7 volume ratio)을 사용하였고, 도전재 유무에 따른 수명 성능에 관한 실험에서는 1.3 M LiPF₆ ethylene carbonate (EC) / ethyl methyl carbonate (EMC) / diethyl carbonate (DEC) (3:2:5 volume ratio)를 사용하였다. 도전재 분산 관련 실험에서는 1.0 M LiPF₆ ethylene carbonate (EC) / diethyl carbonate (DEC) (1:2 volume ratio)를 사용하였다. 전지의 제작은 비활성 기체인 Ar 을 채워놓은 드라이 박스 (Model HE-493/Mo-5, Vac. Co.)에서 진행하였다. 이후 전해질이 전극에 충분히 함침(Wetting)할 수 있게 상온에서 24시간 동안 보관 후 전기화학 분석을 수행하였다.

3.3. 전기화학 분석

3.3.1. Pre-cycling rate 조절을 통한 표면 필름 생성 제어

전지의 충/방전은 WonATech battery cyclor(WBCS3000)을 사용하여 수행하였다. 본 실험의 경우 pre-cycling rate 가 변수이기 때문에 충/방전 속도를 변수로 설정하였다. LTO (160 mA g⁻¹)를 기준으로 하여 0.1 C-rate 의 경우 16 mA g⁻¹, 0.5 C-rate 의 경우 80 mA h g⁻¹ 로 5 cycle 동안 충/방전을 25°C 에서 진행하였다. 이 때 전압 범위는 1.0 V~3.0 V (vs. Li/Li⁺)로 설정하였다. 그 후 전지를 60°C 오븐으로 옮긴 뒤 다시 1-C rate (160 mA g⁻¹)로 싸이클을 진행하였다. 100 cycle 이 지난 뒤 퇴화 된 후에는 다시 0.1 C-rate 로 용량 회복 실험을 진행하였다.

보관 실험의 경우 5 cycle의 pre-cycling을 거친 후 다시 한번 충전 전류를 인가하여 리튬 이온을 삽입 시키고 1.0 V (vs. Li/Li^+) 상태를 만든 후 고온(60°C)에서 3일동안 보관하면서 Open circuit voltage (OCV)를 측정하였고 고온에서 3일 보관 후 de-lithiation 반응을 통해 residual de-lithiation capacity를 측정하였다.

Ac impedance는 상온에서 5 mHz~100 kHz의 범위에서 측정하였다. 고온 수명 성능 실험을 거친 전극의 경우 전지의 안정화를 위해 상온에서 24 시간 동안 rest time을 가한 뒤 실험을 수행하였다.

3.3.2. 도전재 비율에 따른 LTO의 수명 성능 실험

먼저 도전재가 10% 포함된 전극을 carbon-added, 도전재가 전혀 포함되지 않은 전극을 carbon-free 라고 명명한다. 이 경우 도전재 유무가 변수이므로 pre-cycling rate 는 0.2 C-rate (32 mA g^{-1})로 고정하였다. 5 cycle 의 pre-cycling 을 상온(25°C)에서 거친 후 고온(60°C)으로 이동하여 1 C-rate (160 mA g^{-1})로 수명 성능을 실험한다.

3.3.3. 에탄올을 이용한 도전재 분산도 향상 효과

속도 특성은 0.5 C-rate, 10 C-rate, 20 C-rate, 30 C-rate를 인가하여 충/방전을

진행하였다. 이 때 1 C-rate는 160 mA g^{-1} 을 기준으로 전류를 계산하였다. 좋은 성능을 가진 LTO 전극이었기에 30 C-rate라는 고전류를 실험조건으로 설정하였다. 전기 전도도를 측정하기 위하여 4-point probe measurement를 이용하였다. 이 방법을 위해서는 알루미늄 호일이 아닌 비전도성 고분자 필름을 사용하였다. 이는 전극 내부의 전자의 흐름만을 측정하기 위함이다. 만약 금속 foil을 사용하게 되면 전자는 금속 foil을 통해서 흐르게 되므로 실험에서 변수를 가한 전극 자체의 전도도를 측정하기 어렵다.

내부 저항을 측정하는 전기화학적 방법으로는 변형된 Hybrid pulse power characterization (HPPC)를 사용하였다. 전지를 50%까지 충전시킨 후 (state-of-charge, SOC=50) 전기화학적, 열적 평형을 위해 20분간 rest 시간을 주었다. 그 후 연속적인 급속 전류 (pulse current, 2 mA, 4 mA, 8 mA)를 인가하여 전압 강하를 측정하였고 옴의 법칙을 통해 내부 저항을 계산하였다.

3.4 기기 분석

3.4.1. X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

한 물질에 대하여 X 선을 조사했을 때 방출되는 전자의 에너지를 관측하면 해당 전자의 결합 에너지를 측정할 수 있다. 이는 다음과 같은 수식으로 표현할 수 있다.

$$E_{binding} = E_{photon} - (E_{kinetic} + \phi_s)$$

$E_{binding}$ 은 전자가 원래 가지고 있던 결합 에너지, E_{photon} 은 조사한 X선의 에너지, $E_{kinetic}$ 는 방출된 전자의 운동 에너지, ϕ_s 는 일 함수 (Work function)이다. 따라서 방출된 전자의 운동 에너지만 관측한다면 전자가 가지고 있던 고유의 결합 에너지를 알 수 있고 이를 통해 표면에 생성된 필름의 화학적인 구조를 유추 가능하다[65].

충/방전이 진행된 후의 전극이 공기나 수분에 노출되는 것을 방지하기 위하여 충/방전 전지를 Ar이 채워진 글러브 박스에서 분해하여 시료를 얻었다. 분해 후 시료를 dimethyl carbonate (DMC)에 세척하여 진공으로 건조한 후 얻은 시료를 통해 실험을 진행하였다.

본 실험에서 XPS는 Al K_{α} (1486.6 eV)를 광원으로 이용했고 이 때 조건은 150 W (15 kV, 10 mA)이다. X-ray가 조사되는 spot의 크기는 400 μm^2 이다. XPS에서 얻은 실험값은 LTO 의 Ti-O bonding을 기준으로 하여 530.5 eV로 보정하는 과정을 거친 후 분석하였다.

3.4.2. Auger 전자 분광법 (Auger electron spectroscopy, AES)

AES는 XPS와 비슷한 분석 기법이지만 XPS보다 넓은 spot로 측정할 수 있고 또한 내장된 FE-SEM으로 인하여 측정 spot을 임의로 선택할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 전극 표면에 분포하고 있는 원자들의 균일도를 측

정함에 있어 좋은 분석 방법이 될 수 있다. AES 시료를 얻는 과정은 XPS와 동일하다. AES의 경우 오차를 줄이기 위하여 최대한 넓은 spot을 기준으로 측정하였으며 (50 μ m x 50 μ m), 5가지 다른 spot을 선정하여 측정하였다. 또한 오차를 줄이기 위하여 10번을 수행하였으며 평균과 표준편차를 계산하여 분석하였다. 원소 비율은 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$\chi_A(\%) = \frac{I_A/s_A}{\sum_i^n I_i/s_i} \times 100$$

여기서 I_i 는 각 원소로부터 나온 피크의 세기이며 s_i 는 민감도 (sensitivity factor)를 나타낸다.

3.4.3. 기타 기기 분석 방법

표면 필름의 형상을 관찰하기 위하여 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM, JEM-2100)과 에너지 분산형 X선 측정기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)를 활용하였고 이 때 가속 전압의 크기는 200 kV 이다.

입자의 모양을 확인하기 위하여 주사 현미경 (field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL-6700F)를 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Pre-cycling rate에 따라 생성된 표면 필름의 passivation ability 차이가 고온 수명 성능에 미치는 영향

4.1.1. LTO 표면 필름이 전해질의 환원 분해로 생성되는지 여부

리튬 이온 이차전지는 복잡한 제조 과정을 거치는데 전지 제조 후 시장 출하 전 ‘화성 공정 (formation process)’을 거치고 난 후 시장에 출하되게 된다. 화성 공정은 전지의 제조 후 몇 번의 충/방전을 거치는 공정 단계이다. 화성 공정은 공정 후 OCV 점검 및 용량 점검을 통한 불량품 제거에 활용되기도 하며 전술한 대로 좋은 표면 필름을 생성시켜 이차 전지의 성능을 극대화 하는데 주요한 목적이 있다. 이렇게 다양한 기능을 담당하는 공정인 만큼 실제 이차전지 제조 공정에서 전지의 성능을 결정하는 매우 중요한 공정으로 알려져 있다[66]. 따라서 화성 공정에서 소모되는 시간을 줄인다면 실질적인 비용 절감의 효과가 생길 수 있다. 본 연구에서는 Li/LTO half cell 을 기준으로 실험을 수행하였기 때문에 practical cell 상태에서 통용되는 용어인 화성 공정 (formation process) 이라는 표현 보다는 pre-cycling 이라는 표현을 사용한다. 본 연구에서는 pre-cycling의 rate를 조절하여 그에 따른

passivation ability의 차이를 조사하였다. 또한 passivation ability와 수명 성능의 관계를 도출해냄으로써 pre-cycling rate의 속도가 이차 전지의 성능에 미치는 영향을 조사했다.

연구에 앞서 상대적으로 높은 전압에서 충/방전을 반응을 하는 LTO 전극에서 표면 필름이 생성된다는 전제에 대하여 검토해 볼 필요가 있다. Fig. 2는 LTO의 반응 전압에 따른 Ti 2p XPS spectra를 나타낸 것이다. Fig. 2(a), (b)에서 볼 수 있듯 LTO가 충전되면서 1.55 V (vs. Li/Li⁺) 반응 전압을 거치고 있는 동안에도 (point (i), (ii), (iii)) Ti 2p 피크의 크기가 현저하게 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 LTO 전극 표면에 무엇인가 생성됨으로 인하여 Ti으로부터 방출된 electron이 detector에 감지 되지 못한다는 것을 뜻한다. 즉, 전극 표면에 필름이 생성되었다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 본 연구가 조금 더 의미를 가지기 위해 실제 완전지 (full-cell)에서도 LTO 전극 표면에 필름이 생성되는지 Fig. 2(c)를 통해서 알아보았다. 본 완전지 시스템은 전지의 negative/positive ratio (NP ratio)를 1.1로 유지함으로써 완전지가 반응할 때 LTO에 형성되는 전압을 1.55 V (vs. Li/Li⁺)로 유지하고 그 이하로는 떨어지지 않게 설계하였다. 따라서 LTO가 실제 유지하게되는 전위는 1.0 V (vs. Li/Li⁺)까지 내려가지 않는다고 할 수 있다. 이렇게 설계한 뒤 LTO/LNMO 완전지 시스템에서 50%의 충전 후 LTO 표면의 Ti 2p 피크를 관찰한 결과 이 피크 역시 사라진 것을 볼 수 있다. 이를 볼 때 LTO가 1.55 V (vs. Li/Li⁺)를 유지하게 되는 완전지 시스템에서 역시 LTO 표면에 충분한 필름이 생긴다는 것을 알 수 있다.

이렇게 XPS spectra를 통해 충전 과정 중 LTO 표면 필름이 생성되는 것은

확인되었지만 또 한편으로는 전지 내부의 불순물, 주로 수분의 영향으로 높은 전압 영역에서 전해질 분해 반응이 촉진 되어 Fig. 1과 같은 산물이 생성되는 것은 아닌가 하는 의문을 가질 수 있다. 이 의문점을 해결하기 위하여 아래의 두가지 경우로 나누어 실험을 설계하였다. 전지 내의 수분 존재는 크게 전해질의 수분 함량과 전극 내의 수분 함량으로 나눌 수 있다. 따라서 이 두가지 경우를 기준으로 하여 수분을 제거하고 전기 화학 반응을 시킨 후 표면을 관찰하는 방식으로 실험을 진행하였다.

먼저 사용하는 전해질 내의 수분 농도는 5 ppm 미만의 값이 검출되었다. 전해질 제조사에서 새로 제조한 전해질의 경우 5 ppm 미만의 값이 검출되는 것을 볼 때 이 값은 매우 미미한 값이라고 할 수 있다. 따라서 전해질 내의 수분의 양과 그로 인한 전지에 대한 영향은 크지 않음을 추론할 수 있다. 그러나 이 결과와는 별개로 전해질에 수분이 과량 포함되어있는 경우 LTO의 전기 화학 반응과 관련하여 어떤 영향을 미치는 지 추가적으로 검토해보았다. 전해질 내의 수분은 200 ppm으로 맞추어 제조하였다. 그 결과를 아래의 Fig. 3에 나타내었다. 주목할만한 점은 일반 전해질 (5ppm 미만의 수분 포함)을 사용한 경우 나타나지 않는 전위 평탄면이 1.7 V (vs. Li/Li^+) 근처에서 나타난다는 것이다. 다른 모든 조건을 동일하다고 본다면 이 전위 평탄면이 전해질 내의 수분 영향이라고 볼 수 있다. 역으로 생각해보면 원래 사용했던 전해질에서는 1.7 V (vs. Li/Li^+) 근처의 전위 평탄면이 관찰되지 않는다는 것은 전해질 내의 수분이 전지에 미치는 영향이 미미하다고 생각할 수 있다.

또 다른 존재 가능한 수분은 전극 자체에 존재하는 수분을 생각해 볼 수

있다. LTO는 친수성 특징을 가지므로 전극 내에 수분이 꽤 존재할 것으로 추측할 수 있다. 이 때 전극 내부의 수분은 300°C 12시간 열처리를 통해 제거하는 시도를 하였다. 이 과정을 통해 제거된 수분의 양을 알아보기 위하여 thermo gravimetric analysis (TGA) 실험을 통해 질량 변화를 관측하였다. Fig. 4를 보면 300°C 12 시간 건조를 거친 전극은 100°C 이후에서 질량 감소가 크지 않았으나 pristine 전극은 100°C 이후 과정에서 상당한 질량 감소가 있다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 활물질 내부에 존재하는 수분은 300°C 이하에서 대부분 증발하는 것을 고려해보면 300°C 12시간 건조 과정은 전극 내부 수분을 상당히 많이 제거하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 이 과정을 거친 전극, 즉, 내부 수분이 최대한 제거된 상태의 전극을 통해 전지를 제조한 후 5 cycle의 pre-cycling 후 표면을 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 Ti 2p XPS spectra를 보면 알 수 있듯 pristine에 비해서 피크가 거의 사라진 것을 확인할 수 있다. 즉, 내부 수분이 존재하지 않는 상황에서도 이렇게 충분한 표면 필름이 생성되는 것을 증명할 수 있었고 따라서 내부의 불순물 존재와는 관련 없이 LTO 자체의 성질로 인해서 전해질 분해 및 표면 필름이 생성된다는 것을 알 수 있었다.

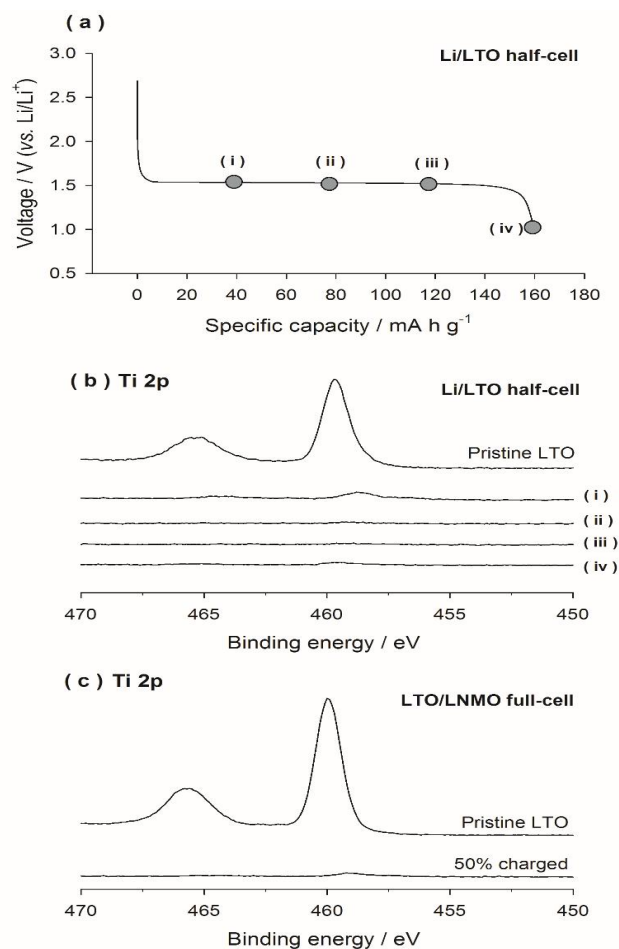


Figure 2. (a) Voltage profiles of the LTO electrodes as a function of specific capacity and (b) Ti 2p XPS spectra of the LTO electrodes collected at various points indicated in the voltage profile in (a), which correspond to lithiated capacities of (i) 40 mA h g^{-1} , (ii) 80 mA h g^{-1} , (iii) 120 mA h g^{-1} , and (iv) 160 mA h g^{-1} . (c) Ti 2p XPS spectra obtained from the LTO electrodes collected after 50% charging in a LTO/LNMO full-cell.

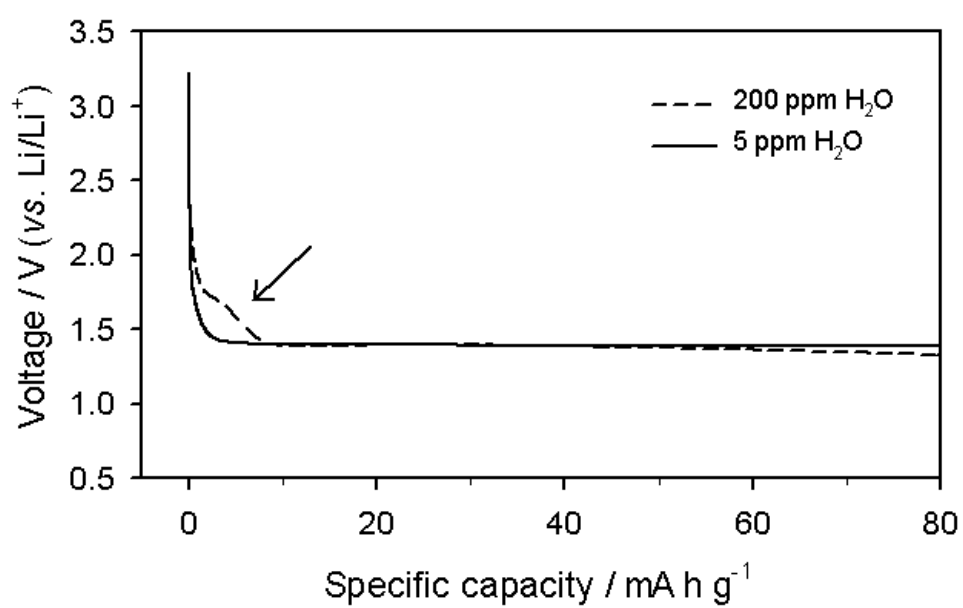


Figure 3. Galvanostatic lithiation voltage profile of Li/LTO cell, which contain H₂O in electrolyte

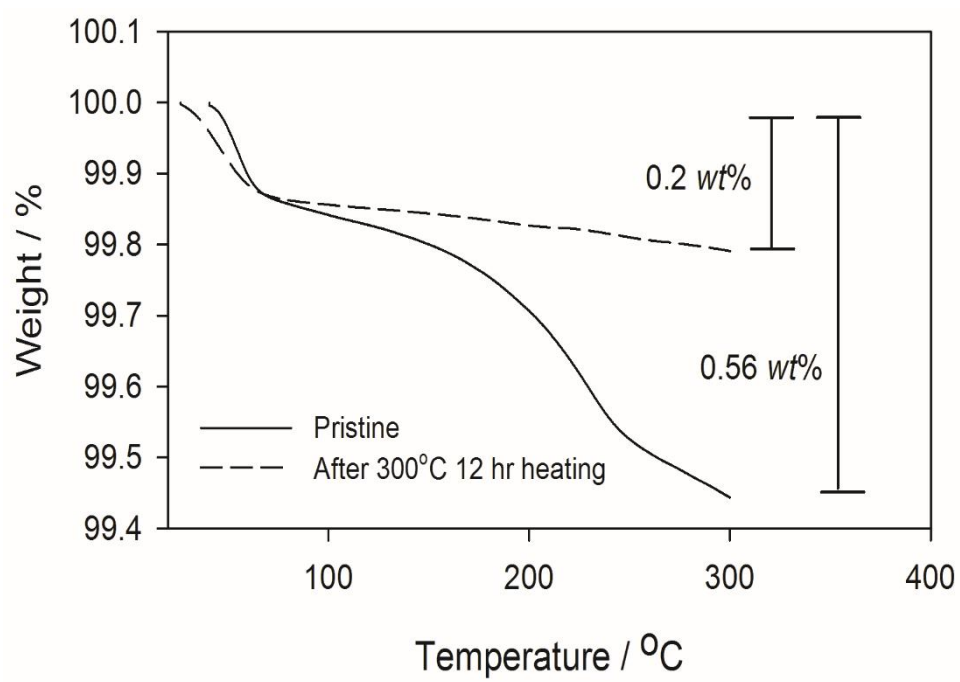


Figure 4. Thermo Gravimetric (TG) analysis in N₂ atmosphere.

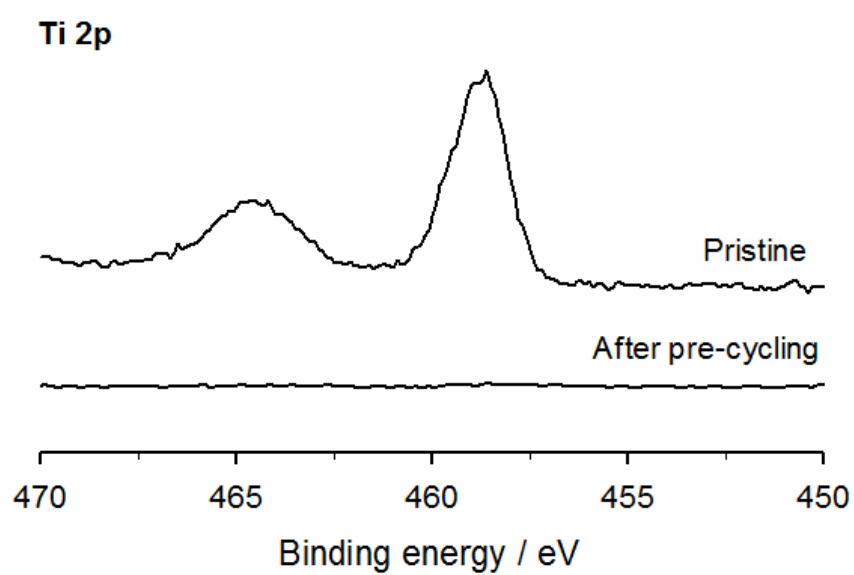


Figure 5. Ti 2p XPS spectra change in H₂O removal electrode after pre-cycling

4.1.2. Pre-cycling rate의 변화에 따른 표면 필름의 passivating ability의 차이

Fig. 6에서는 pre-cycling rate에 따라서 전지의 고온 수명 성능과 충/방전 곡선을 나타내었다. Fig. 6(a)는 퇴화가 시작되는 시점인 50번째 싸이클에서의 충/방전 곡선을 보여주는데 빠른 pre-cycling을 거친 전지 (이하 0.5 C pre-cycled cell)는 일반적인 LTO의 전압 곡선인 전위 평탄면을 가지는 형태와는 다르게 slope 형태를 띄면서 용량을 발현한다는 것을 알 수 있다. LTO의 반응 전압이 아닌 영역 (2.0 V 이상)에서의 용량 발현은 본래 반응 전압이 아닌 조건에서 반응 하는 것으로 더욱 더 산화 분위기 속에서 de-lithiation이 일어나는 바 LTO 내부의 저항이 매우 크다는 것을 의미한다. 또한 Fig. 6(b)를 보면 0.5 C pre-cycled cell은 장기적인 고온 수명 성능에 있어서 좋지 않은 것을 볼 수 있지만, 0.1 C pre-cycled cell은 고온에서도 뛰어난 수명 성능을 보여주는 것을 알 수 있다. 즉, 이를 종합하면 pre-cycling rate의 변화가 실제 전지의 전기 화학적인 성능에 많은 영향을 끼치는 것을 의미한다. 그렇다면 위와 같이 전지가 퇴화되는 원인에 대하여 검토할 필요성이 있게 된다. 일반적으로 이차 전지의 수명 성능 퇴화는 크게 다음과 같이 두가지로 나눌 수 있다 [61, 67, 68]. i) 활물질의 손실로 인한 dead-particle의 생성 ii) 내부 저항 증가로 인한 용량 감소와 같이 두가지를 대표적으로 들 수 있다. 전자의 경우 활물질의 비가역적인 구조 변화로 인한 비활성 상(phase) 생성이나 심

각한 부피 변화로 인한 활물질의 분쇄나 균열로 활물질이 전기적으로 단락되는 경우를 들 수 있다. 이 경우는 대부분이 비가역적인 반응이기 때문에 수명 성능이 퇴화된 뒤에는 다시 원래 상태로 회복되기 어렵다는 특징이 있다. 그러나 LTO는 구조적으로 매우 안정적인 물질이기 때문에 이러한 가능성은 일어날 가능성이 적으므로 충분히 배제할 수 있다. 후자의 경우는 주로 전해질의 분해로 인한 표면 필름 저항으로 인해 나타나게 된다. 이 때 전지 저항 (cell polarization)의 영향이 크다면 이는 rate-dependent하다고 할 수 있다. 이는 높은 속도로 충/방전을 반응을 진행할 때 ii)와 같은 저항으로 인해 적은 용량이 발생되어 퇴화된다면 아주 낮은 속도로 충/방전 반응을 다시 진행하는 경우 i)과 달리 활물질의 손실이 없기 때문에 충분히 가역 용량이 회복되어 수명 성능을 되찾을 것이라고 생각할 수 있는 것이다. 이러한 가능성을 Fig. 6(b)에서 확인해보았다. 그림에서 보듯 0.5 C pre-cycled cell은 160 mA g⁻¹의 전류 속도에서 100 싸이클 이후 심각한 용량 퇴화를 보인다. 그러나 퇴화된 뒤 이를 16 mA g⁻¹의 매우 느린 전류 속도로 충/방전을 진행하는 경우 발현하는 용량이 이론 용량 (175 mA h g⁻¹)에 가깝게 회복하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 pre-cycling rate의 변화에 따른 장기 수명 성능 퇴화에서 주된 퇴화 원인이 전지의 내부 저항이라고 할 수 있는 증거이다.

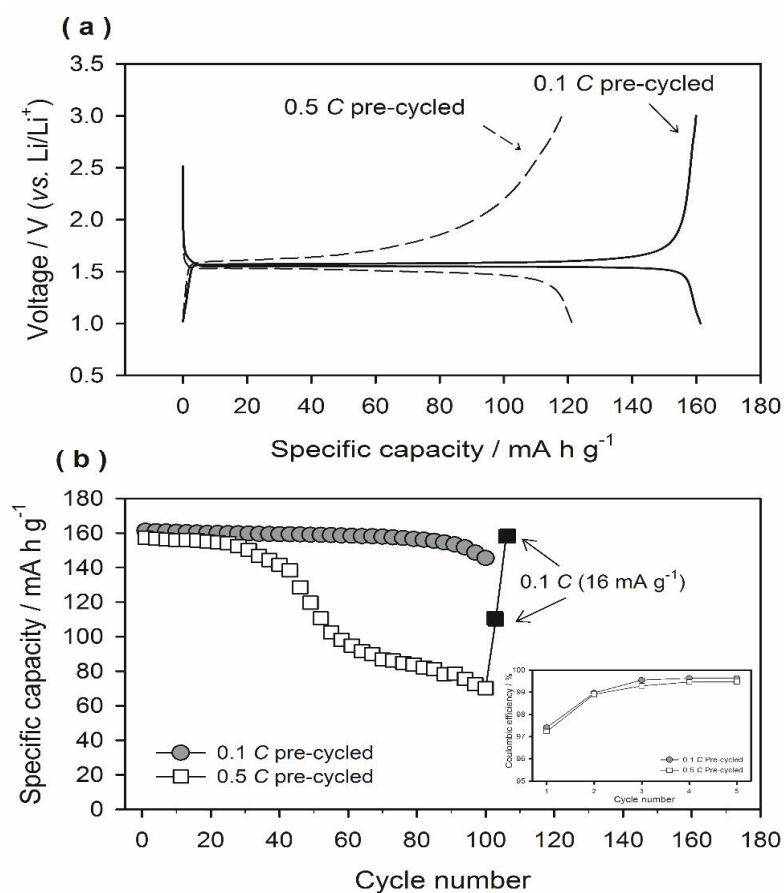


Figure 6. (a) Comparison of the galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles (50th cycle) of the Li/LTO cells obtained at 60 °C. Pre-cycling was conducted at 25 °C at two different rates, namely 0.1 C and 0.5 C. (b) Comparison of the cycle retention of Li/LTO cells measured at 60 °C with a current density of 160 mA g^{-1} . The cells were pre-cycled at 0.1 C and 0.5 C. The Coulombic efficiency of two cells during the pre-cycling step is presented in the inset.

앞서 전지에서 표면 필름은 초기 pre-cycling 과정에서 형성한다고 설명한 바 있다. Pre-cycling rate만 달리한 뒤 동일한 조건으로 사이클링을 진행하였음에도 수명 성능에 대한 차이가 생기는 것에 착안해보면 생성된 필름의 성질이 pre-cycling rate에 의해 영향을 받고 이것이 전지의 수명 성능, 즉 내부 저항적 요소에 영향을 미치는 것은 아닌지 생각할 수 있다. Pre-cycling을 거친 전극의 표면을 TEM으로 확인하여 실제 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. Fig. 7는 상온에서 각기 다른 속도로 pre-cycling을 거친 후 전극 표면 TEM image를 비교한 것이다. 0.1 C pre-cycled의 경우 전극 표면 전체에서 얇고 균일한 막이 형성된 반면 0.5 C pre-cycled의 경우 불규칙적인 두께의 막이 전극 표면을 덮고 있는 것이 관찰된다. 0.5 C pre-cycled의 TEM image를 자세히 관찰해보면 특정 부분은 두꺼운 필름으로 덮혀있는 반면 또 다른 특정 부분은 전혀 덮혀 있지 않은 부분도 있음을 알 수 있다. 즉, 균일도에 있어서 심한 차이를 보인다는 뜻한다.

이러한 전극 표면의 불균일한 표면 필름의 생성에 관하여 심도 있는 분석을 위해 AES 분석을 시행하였다. AES 분석은 Fig. 8의 FE-SEM image에서 보는 것 처럼 선택된 영역을 다시 다섯 구역으로 나눈 후 Ti 원소 비율 (%)를 측정하였다. 각 구역은 너비가 $2500\mu m^2$ 으로 충분하게 넓은 구역이며 이를 통해 전극 표면의 균일도 측정 또한 충분한 신뢰도가 있다고 할 수 있다. Table I은 각 다섯 구역의 Ti 원소 비율 (%)를 나타낸다. 큰 수치의 Ti 원소 비율은 Ti 이 표면에 드러나있다는 것을 의미하므로 얇은 필름이거나 불균일한 필름을 의미한다. 0.1 C pre-cycled 전극에서는 0.9%-1.2% 좁은 범위에서 Ti 원소 비율 분포를 보였으며 표준 편차는 0.11% 수치가 나왔다. 반면 0.5

C pre-cycled 전극에서는 0.4%-2.1%의 상대적으로 넓은 범위 그리고 0.67%의 더 큰 표준편차 값을 가지는 것을 알 수 있다. Ti 원소 비율이 넓은 범위 값을 가지는 것은 그만큼 표면이 드러난 정도가 측정 구역마다 다양하다는 것을 뜻한다. 이는 Fig. 7의 TEM에서 얻을 수 있던 정보와 일치한다. 정리하자면 0.1 C pre-cycled 전극의 경우 pre-cycling을 거친 후에는 균일하게 전극을 덮고 있는 표면 필름이, 그리고 대조군에서는 불균일하게 표면 필름이 형성되며 이렇듯 완전하지 못한 상태로 완성된 표면 필름은 이어지는 싸이클 과정에서 전극에 영향을 주어 위와 같은 전기 화학적 성능 차이를 발생시킬 가능성이 크게 된다. 이에 관해서는 생성된 표면 필름의 성질에 따른 passivating ability를 측정하여 그 가능성을 검토해보았다.

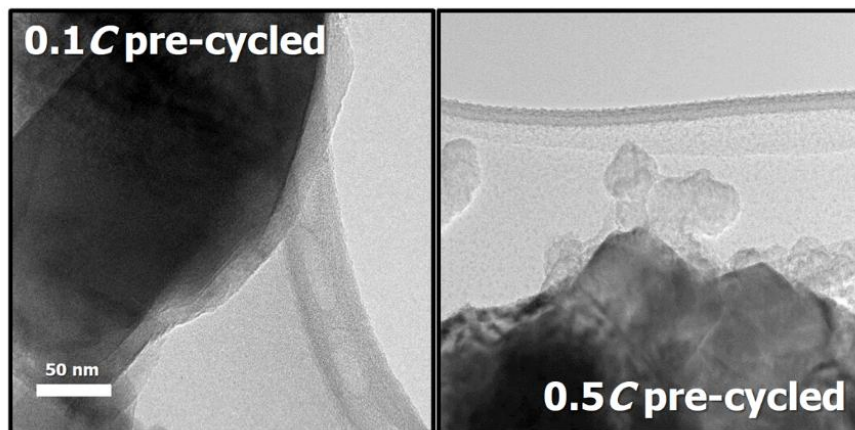


Figure 7. TEM images of the LTO surface immediately after pre-cycling.

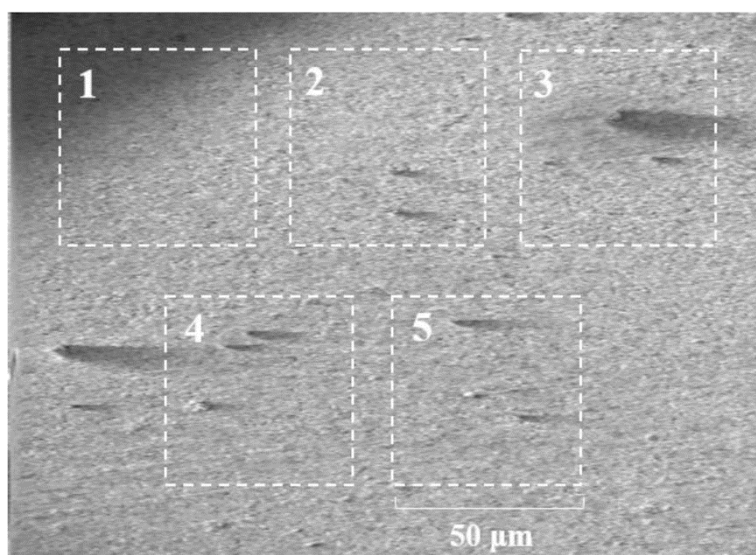


Figure 8. FE-SEM image of the LTO surface with the five AES measurement spots marked.

Table 1. Atomic percent (%) of titanium calculated from the AES measurements at five spots marked in Fig. 8

Spot number		1	2	3	4	5	Avg.	Standard deviation
0.1	C	1.2	1.0	0.9	1.0	1.0	1.02	0.11
	pre-cycled							
0.5	C	2.1	0.4	1.5	0.7	1.2	1.18	0.67
	pre-cycled							

Passivating ability는 생성된 표면 필름이 얼마나 전극을 잘 덮고 있는지 그 정도를 나타낸다. 두가지 다른 형태로 생성된 표면 필름이 passivation에 끼치는 영향을 알아보기 위한 보관 성능 실험을 다음과 같이 설계하였다. Pre-cycling을 거친 후 다시 한번 더 1.0 V 까지 충전 전류를 가하여 완전히 lithiation을 시킨다. 그 이후 전지를 고온에서 보관하면서 OCV 변화를 관측하였다. 또한 고온 72시간 보관 후 방전 용량을 측정하면서 전극 내에 남아 있는 잔여 리튬량을 측정하였다. 완전히 lithiation된 전극이 passivation ability가 좋지 않다면 LTO와 접촉하고 있는 전해질에서 LTO의 산화, 즉 자가방전(self-discharge)가 일어날 것이고 이는 OCV의 변화를 통해서 LTO의 상태 변화를 관측가능할 것으로 예측하였기에 위와 같은 실험을 설계하였다. Fig 9는 그 결과를 나타낸다. Fig 9(a)는 OCV의 증가 경향을 나타내는데 0.5 C pre-cycled 전극의 경우 급속한 OCV의 증가를 보이는 반면 0.1 C pre-cycled 전극은 빠르게 보다 천천히 OCV의 증가 경향을 보인다. OCV는 개방 회로에서의 전압으로 그 물질의 열역학적인 값을 보여준다고 할 수 있다. 이에 착안하면 OCV가 증가한다는 것은 결국 전극 물질 내에 있던 리튬 이온과 전자가 다시 빠져 나가는 것을 의미한다. 이를 다른 표현으로 ‘자가 방전 (self-discharge)’ 라고 한다. 즉 보관 과정에서 전해질과 LTO 전극 사이에서 접촉이 일어나면서 산화/환원 반응이 일어나는 것인데 이렇게 OCV가 빠르게 증가한다는 것은 생성된 표면 필름이 전해질과 전극 사이의 접촉을 잘 막아주지 못하여서 생긴 현상이라고 할 수 있다. 또한 위와 같은 상태에서 3일 보관 후 전지를 방전시켜 방전 용량을 측정하였다. 이 때 방전 용량은 LTO 내부의 잔여 리튬 이온 양을 의미하는 바, 자가 방전 후의 상태를 측

정하는 것이 된다. Fig. 9(b)에서 방전 용량을 살펴보면 0.5 C pre-cycled의 경우 80 mA h g⁻¹을 발현하는 반면 0.1 C pre-cycled의 경우 120 mA h g⁻¹의 용량을 발현하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상을 종합적으로 고찰해보는다면 LTO의 passivation ability가 pre-cycling rate에 의해 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

위의 언급한 특성의 차이는 느린 필름 형성으로 설명할 수 있다. Fig. 6(b)의 inset figure는 pre-cycling과정에서의 Coulombic efficiency를 나타내는데 그 값에 있어서 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 pre-cycling 과정에서 전해질의 분해 반응에 의한 표면 필름의 생성량은 크게 차이가 없다는 것을 의미한다. 즉, 빠르게 충/방전을 거치는 전지의 경우 비슷한 양의 전해질 환원 산물이 빠른 시간내에 전극 표면에 덮히므로 조금 더 조잡한 필름 형성이 되는 것인 반면 천천히 충/방전을 거치는 전극의 경우 조금 더 균일한 필름 형성이 생긴다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 생성된 필름의 조성에 관한 설명이다. 필름의 조성, 즉 성분이 다르다면 이 또한 성능에 영향을 미칠 수 있는바 이는 변수 조건이 되지 않는지에 대한 설명이 필요하다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 C 1s, F 1s, O 1s에 대한 XPS spectra는 각 성분에 있어서 크게 차이가 없다는 것을 관측할 수 있다. 다만 PVdF의 F 1s 피크는 조금 다른 양상을 보이는데 이는 얇은 피막 형성에 의한 크기 차이로 보인다. 즉, 성분의 차이는 미미한바 이러한 요인이 위와 같은 전지의 성능에 영향을 주지는 않을 것이다.

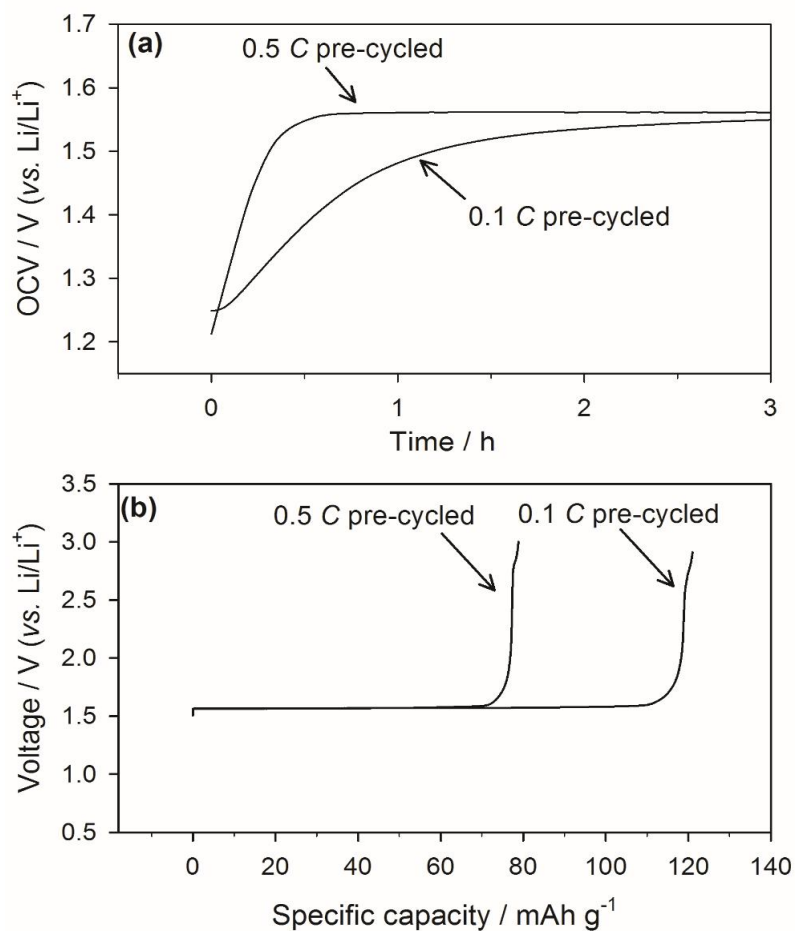


Figure 9. (a) Evolution of the open-circuit voltage (OCV) of the Li/LTO cells during storage at 60 °C and (b) de-lithiation capacity measured at 25 °C immediately after storage. The Li/LTO cell was cycled five times at 25 °C (pre-cycled) at two different rates and lithiated to the pre-determined capacity (160 mAh g^{-1}). The cell was then stored at 60 °C for 3 days under open-circuit condition. Current density for (b) was 1.6 mA g^{-1} (0.01 C).

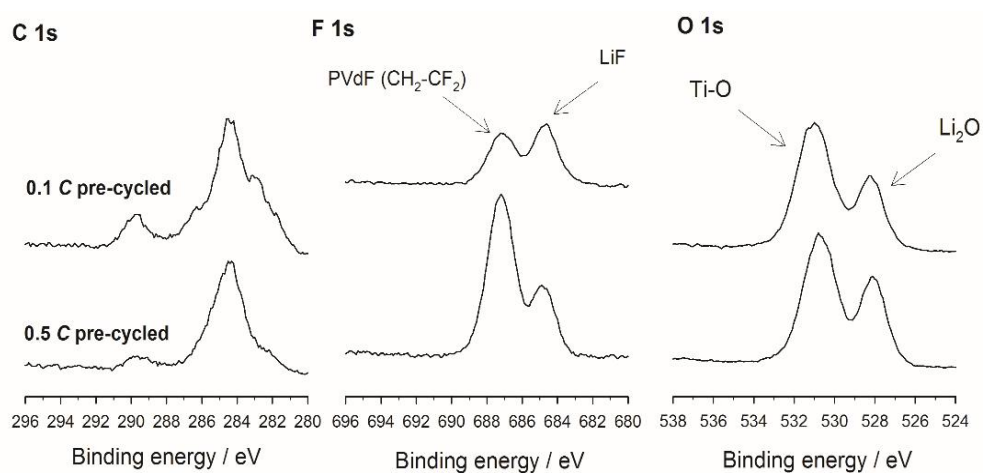


Figure 10. The C 1s, F 1s, and O 1s XPS spectra obtained for the LTO electrode pre-cycled at 0.1 C and 0.5 C.

지금까지의 분석을 본다면 빠르게 pre-cycling을 거치는 전지의 경우 성능에 있어서 좋지 않은 영향을 끼치는, 즉 불균일하게 전극을 덮게 되는 표면 필름을 형성하는 것을 알 수 있었다. Fig. 6에서도 볼 수 있듯 이는 장기 수명 성능에도 악영향을 끼친다. Fig. 6에서 퇴화의 원인이 저항 요소의 작용이라고 설명하였는데 더 깊이 있는 분석을 위하여 장기 수명이 퇴화된 후 전극의 Ti, F의 AES depth-profiling을 통해 분석을 시도하고 Fig. 11에 도시하였다. Fig. 11(a), (b)에서는 etching time이 증가할수록 Ti의 원소 비율은 증가하는 반면, F의 원소 비율은 감소하는 경향이 있는 것을 볼 수 있다. Ti의 원소 비율이 증가한다는 것은 Ti로부터 방출되는 Auger electron이 detector에 많이 검출된다는 의미인바 이는 표면 Ti가 겹으로 드러나고 있는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 그 경향에 있어서는 차이가 있는데 0.5 C pre-cycled의 경우 Ti의 원소 비율이 0.1 C pre-cycled 전극의 Ti 원소 비율보다 계속적으로 낮은 것을 알 수 있다. 더욱이, 0.5 C pre-cycled 전극의 경우 etching 시작 후 2 min 동안에는 Ti 원소 비율이 0에 근접한 값을 가지는데 이는 표면에 Ti이 거의 드러나지 않는 것을 의미한다. 이는 훨씬 더 두꺼운 필름이 생겼다는 것을 방증하는 것이라고 할 수 있다. Fig. 11의 data는 고온 (60°C)에서 100 싸이클이 진행 된 뒤 측정된 것을 생각해보면, 전술한 것 과 같이 좋지 않은 passivating ability를 보여주는 0.5 C pre-cycled 전극은 추가적인 싸이클에서 더 많은 양의 전해질 분해가 일어난 것임을 알 수 있다.

이 것은 AC impedance를 통해서도 알 수 있다. 100번째 싸이클이 진행 된 후 완전 방전 상태에서 저항을 측정하면 Fig. 11(c)와 같은 결과가 나온다. 완전 방전 상태에서 측정 (OCV=2.3~2.5 V)에서 측정하였기에 전하 전달 저

항은 무시할 수 있다고 가정한다. 아래에서 볼 수 있듯이 더 큰 반원은 더 큰 표면 저항을 뜻하기 때문에 이러한 data 역시 필름이 더 두껍다는 것을 증명해준다. 이는 Fig. 6의 용량 퇴화와 느린 전류에서 용량 회복 실험의 data와 일치하는 측면을 보인다.

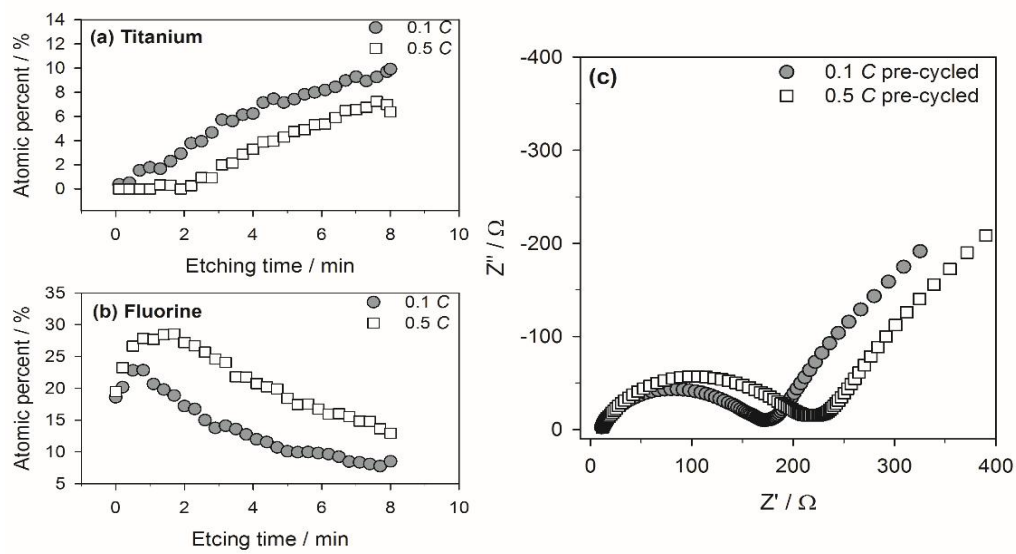


Figure 11. (a) and (b) Atomic percent of Ti and F calculated from the depth-profiling AES spectra. The Li/LTO cells were cycled at 60 °C 100 times after pre-cycling at two different rates. (c) AC impedance spectra measured for two Li/LTO cells after the 100th cycle. Note that the measurements were made at the fully delithiated state of LTO (OCV = 2.3-2.5 vs. Li/Li^+) to exclude the contribution from charge transfer resistance.

지금까지 퇴화된 후 전극에 생성된 필름의 두께를 알아보았다면 생성된 필름의 morphology 또한 알아볼 필요성이 있다. 이를 위해 TEM과 EDX의 data를 Fig. 12에 나타내었다. 전극에는 PVdF 바인더가, 표면 필름에는 LiF 성분이 있는데 두 성분은 F spectra에서 신호가 구분 가능하므로 기준으로 삼아서 분석하였다. PVdF는 전극 물질과 뭉쳐져 있는 특성이 있으므로 PVdF 바인더의 F 성분은 Ti 원소와 같이 검출된다고 볼 수 있다. 따라서 Ti와 같이 검출되지 않는 F 성분은 전해질 분해 산물 (LiF)을 대표하는 것이라고 볼 수 있다. 이러한 원리로 F의 source를 분리해서 분석해 보았다. Fig. 12(b) 및 12(f)에서 각 원소 분석 내용을 겹쳐 보았을 때 Ti과 같이 나타나지 않는 F의 성분이 전술한 대로 전해질 분해 산물의 F라고 볼 수 있는데 그 정도에 있어서 많은 차이를 보인다. 0.1 C pre-cycled 전극과는 달리 0.5 C pre-cycle 전극의 경우 green spot의 양에 있어서 많은 차이가 나는데 이는 100번째 싸이클 이후 더 두꺼운 필름이 생성되었다는 것을 의미한다. 이러한 특성들은 pre-cycling과정에서의 좋지 않는 passivating ability에 기인된 것으로 보인다.

최종적으로 일반적인 음극 물질인 흑연 전극에서도 이러한 경향이 나타나는지 알아보았다. Fig. 13은 그 결과를 나타내는데 첫번째 싸이클과 달리 50번째 싸이클의 경우 slope형태를 띄면서 용량을 발현하는 것을 볼 때 0.5 C pre-cycled 흑연 전극의 경우가 더 저항적 요소가 많다는 것을 알 수 있다. 이는 LTO에서의 data와 일치하는 측면을 보인다.

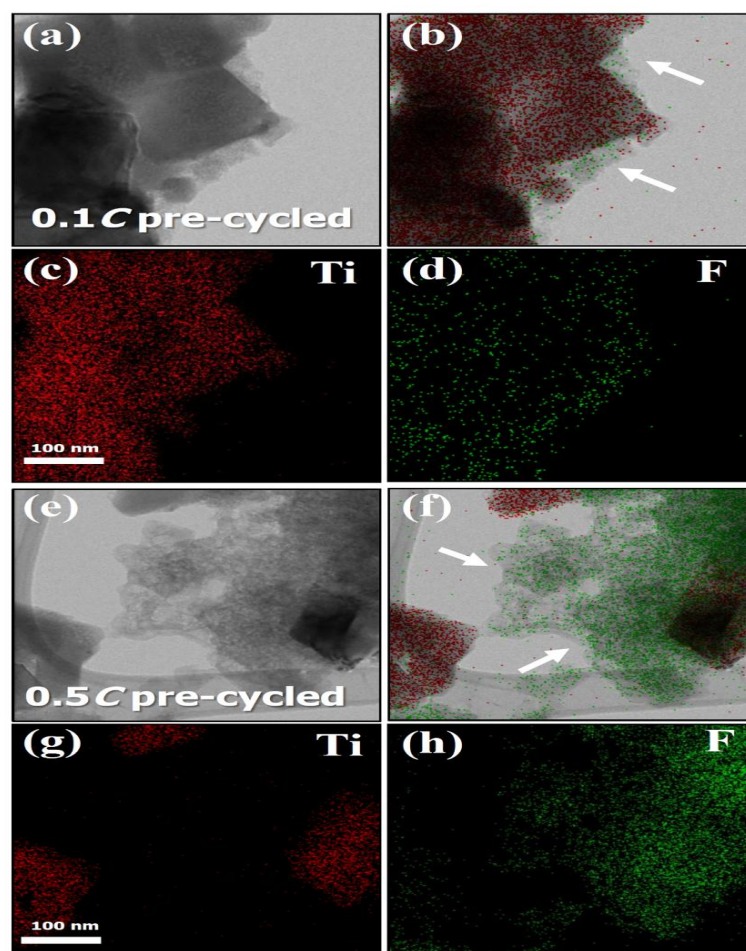


Figure 12. (a) and (e) TEM images of the LTO electrodes cycled 100 times after pre-cycling at two different rates; (b) and (f) EDX mapping of Ti and F; (c) and (g) EDX mapping of Ti; and (d) and (h); EDX mapping of F. Note that the EDX mappings of Ti and F were overlapped in (b) and (f).

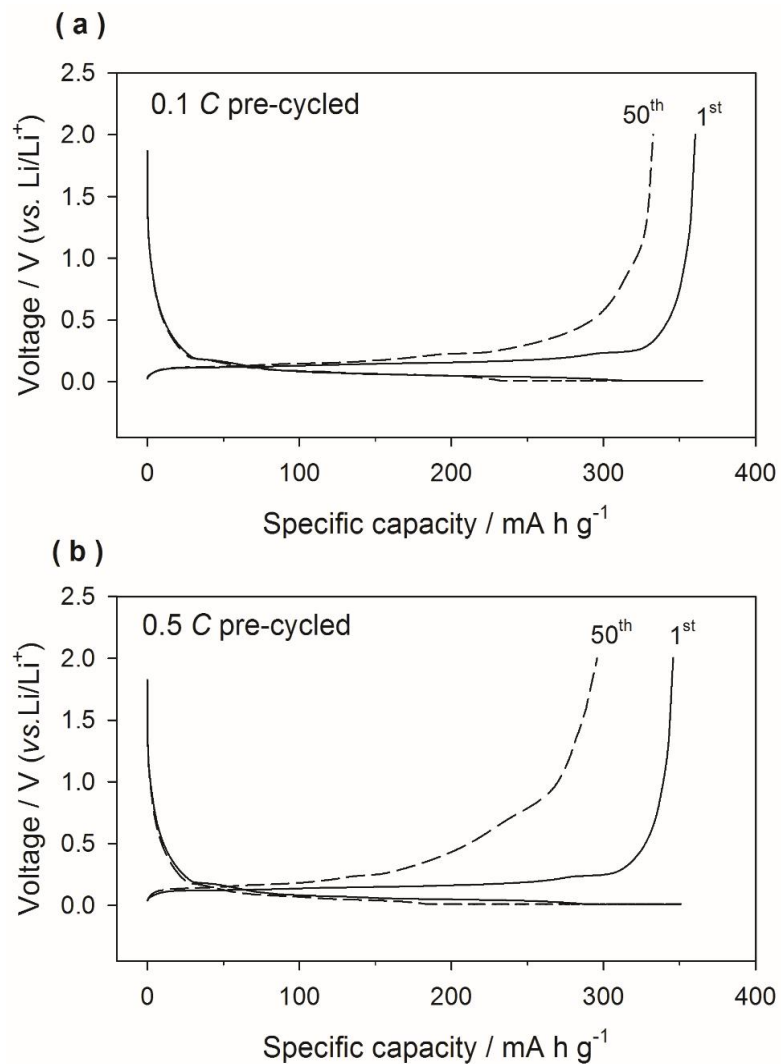


Figure 13. Comparison of the galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles (1st and 50th cycles) for the Li/graphite cells measured at 60 °C. Pre-cycling was performed at 25 °C at 0.1 C and 0.5 C.

4.1.3. VC 첨가제의 사용을 통한 공정성 향상

앞선 결과들을 보게 되면 느리게 pre-cycling을 거친 전지의 경우 그 장기 수명 성능에 있어서 이점이 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 전술한 대로 화성 공정은 전지의 제조 공정에서 가장 많은 시간을 소모하게 되는 공정으로 공정 시간이 늘어난다면 실질적인 전지 생산 비용이 늘어나는 결과가 있게 된다. 따라서 이를 해결하기 위한 방안이 필요하다. 본 절에서는 첨가제를 통해서 그 해결 방법을 검토해보았다. Vinylene carbonate (VC)는 일반적으로 필름 형성 첨가제로 잘 알려져 있는 물질이다[69-71]. VC의 반응 매커니즘은 다음과 같은 특성을 가지고 있다. 첫번째로 일반적인 전해질보다 먼저 환원 반응을 하여 그 반응 부산물들이 전극 표면을 덮게 되는 특성이 있다. 두번째로는 VC는 분자 구조 내에서 이중 결합을 가지고 있고 반응 시 이중 결합이 끊어지면서 라디칼 고분자화 반응 (radical polymerization)을 통해 매우 빠르게 반응을 하게 되는 특성이 있다[72]. 이러한 특성에 착안하여 VC를 첨가한 전해질을 사용하여 빠르게 pre-cycling을 거친 전극에서 효과를 측정하였다. VC 첨가 이외의 모든 실험 과정을 앞 절과 동일하다.

Fig. 14는 0.5 C pre-cycled 전극에서 VC의 유무에 따른 고온 장기 수명 성능을 나타낸다. 앞 절의 결과는 달리, VC-added 전극의 경우 빠르게 pre-cycling 과정을 거치더라도 뛰어난 장기 수명 성능을 보이는 것을 알 수 있다. 이와 같은 좋은 장기 수명 역시 전극의 passivating ability 차이로 인해 발생하는 것인지 검토할 필요가 있다. 이를 위해 Fig. 9과 같은 방법으로 내부 잔여 리튬 양을 측정하여 passivating ability를 시험해 보았으며 Fig. 15에

나타내었다. VC-added의 경우 빠르게 pre-cycling을 거쳤음에도 불구하고 고온 보관 후 120 mA h g^{-1} 의 잔여 용량을 발현하였으며 이는 앞 절에서 느리게 pre-cycling을 거친 전극의 결과 및 좋은 수명 성능의 경향과 일치한다.

위의 결과가 나오게 되는 원인 역시 pre-cycling 후의 전극의 표면 상태와 관련이 있다. Table II와 Fig. 16은 pre-cycling 이후 VC 유무에 따른 AES 수치와 XPS spectra를 도시하였다. Table II를 통해 AES의 Ti 원소 비율을 보면 Ti의 측정 수치가 반복적으로 0%, 즉 전혀 검출되지 않았다는 것을 알 수 있다. 이는 VC를 사용한 경우 전극의 표면이 Ti 원소가 검출되지 않을 정도로 표면 필름에 의하여 완전히 덮혀있다는 것을 의미한다. AES와 함께 XPS depth spectra를 같이 비교해보면 좀 더 많은 정보를 얻을 수 있다. Fig. 16은 pre-cycling을 거친 직 후 XPS의 depth spectra이다. Etching 초반에는 큰 차이가 없지만 30 s etching 이후부터 Ti 피크의 크기 차이를 관측할 수 있는데 VC-added의 경우 etching에 따라 Ti 피크 크기가 VC-free에 비해서 매우 약한 것이 특징이다. 이는 Ti으로부터 방출된 전자가 detector에 도달되는 정도에 차이가 있다는 것을 의미하며 이를 해석해보면 VC-added의 경우 더 두꺼운 필름이 생성되었다는 것을 말해준다. AES 수치와 함께 분석해보면 VC-added의 경우 전해질 분해 물질이 두껍지만 더 완벽하게 전극의 표면을 덮어 줌으로써 passivating ability를 향상시켰다고 볼 수 있다. Fig 17는 이에 대한 schematic diagram을 나타낸다. VC-added의 경우 다른 전해질 성분보다 먼저 환원 반응에 참여하게 되어 그 부산물이 전극 표면에 쌓이게 되고 라디칼 고분자화 반응으로 빠른 속도로 환원반응이 일어나기 때문에 빠른 pre-cycling rate를 거치더라도 그 부산물들이 충분히 균일하게 전극 표면에

쌓이게 되는 것이다. 이를 Fig. 17에 나타내었으며 적은 표면 노출로 인해 추가적인 전해질 분해 반응을 막아주어 최종적으로 좋은 수명 성능을 가지게 된다. 반면 VC-free의 경우 빠른 pre-cycling 과정에서 완벽하게 표면을 감싸지 못한 필름은 이어지는 싸이클에서 추가적인 전해질 분해 반응을 막지 못하고 이는 저항의 증가를 일으키게 되어 수명 성능이 퇴화하는 것이다.

Fig. 18는 VC를 사용한 경우 기존의 pre-cycling보다 더 빠른 pre-cycling을 거친 경우 장기 수명 성능을 나타낸다. 이 경우 3 C pre-cycling을 거친 전극까지 고온에서 뛰어난 수명 성능을 보이는데 이를 통해 실질적인 생산 비용 감소 효과가 있을 것이라고 기대된다.

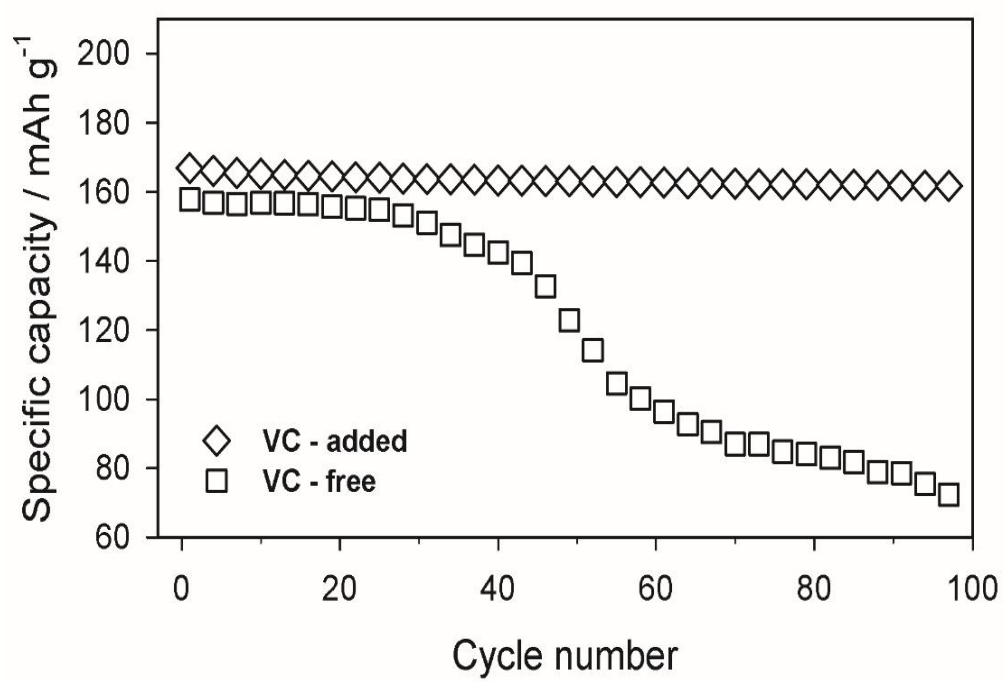


Figure 14. Comparison of cyclability (60°C) LTO/Li cell between VC added-cell and the counterpart.

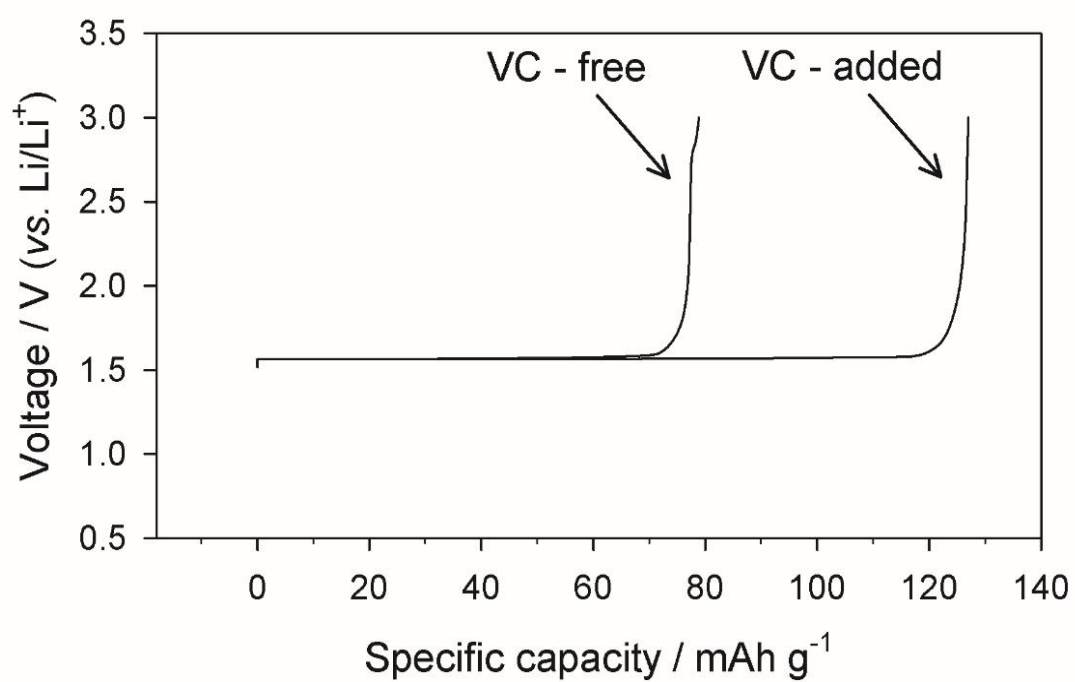


Figure 15. The de-lithiation capacity (60°C, 1.6 mA g⁻¹) delivered by the fully lithiated LTO stored at 60°C 3 days

\

Table 2. Average and standard deviation of titanium atomic percent measured by AES

Spot number	1	2	3	4	5	Avg.(%)	Standard dev.
VC - additive	0	0	0	0	0	0	-
0.5C pre-cycled	2.1	0.4	1.5	0.7	1.2	1.2	0.67

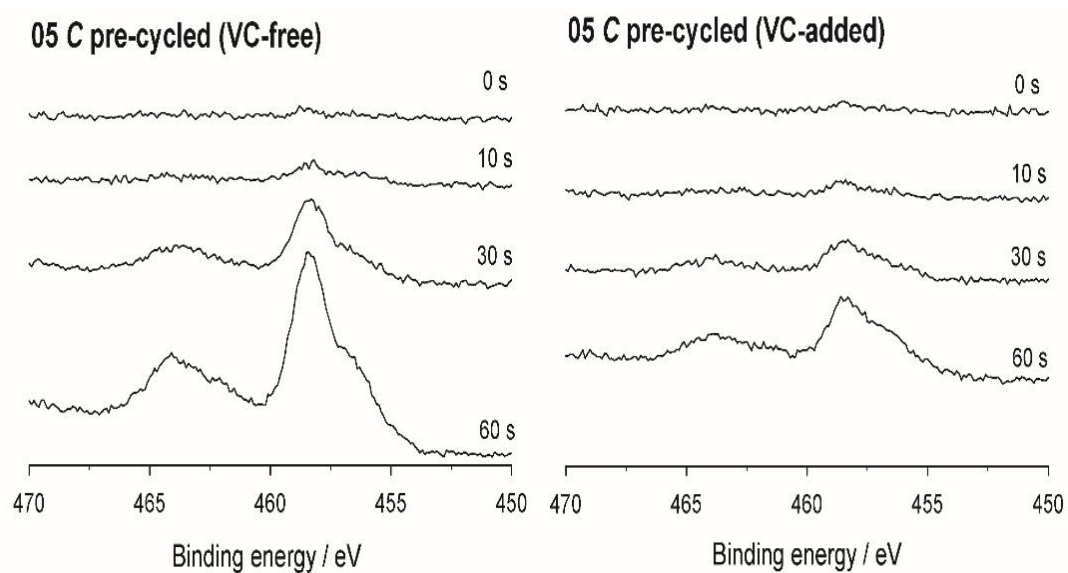


Figure 16. The Ti 2p XPS depth spectra obtained from the charged LTO after 5th cycle.

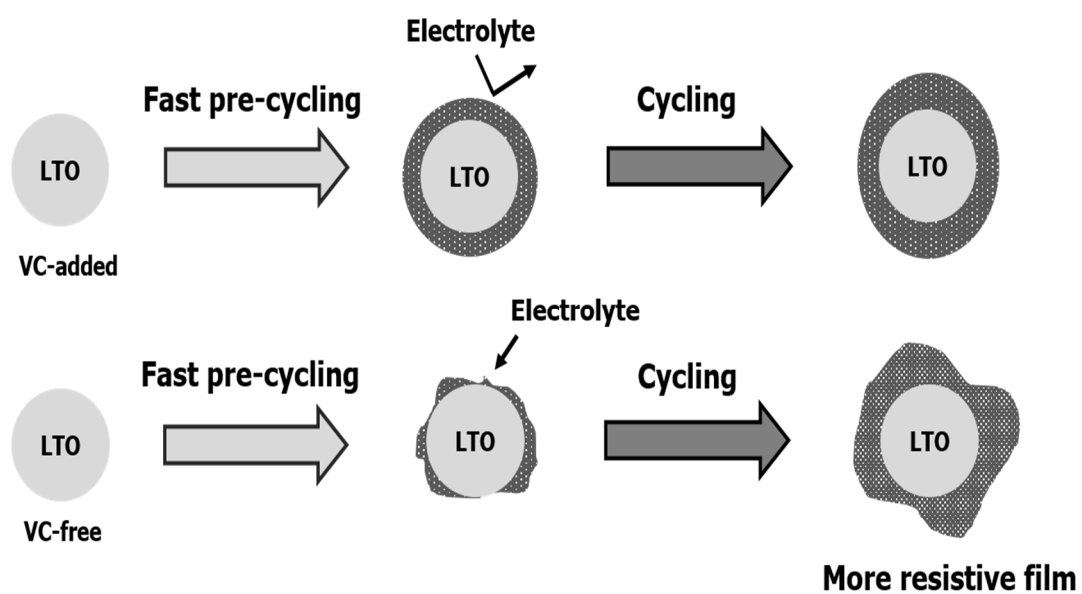


Figure 17. Schematic diagram for surface film formation on LTO electrode when using the VC-additive

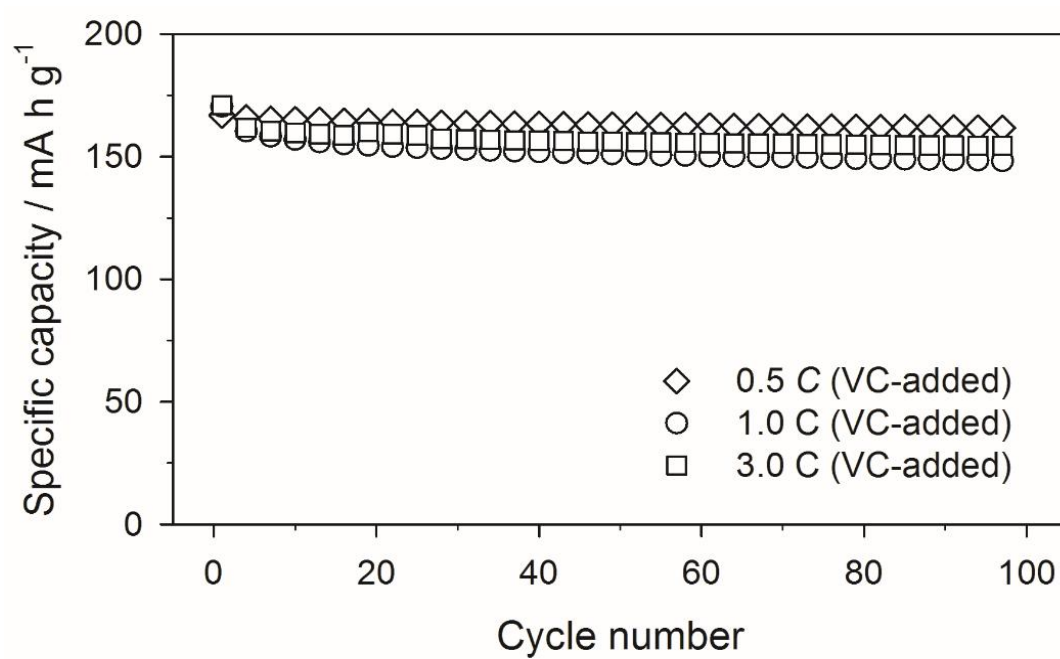


Figure 18. Effects of initial pre-cycling rate to elevated temperature (60°C) cycling

4.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전극 내에서 도전재가 전기 화학적 특성에 미치는 영향

4.2.1. 도전재의 유무에 따른 전해질과의 반응성 차이

전극 내에서 도전재 (conductive carbon)는 주로 전자의 이동 통로 역할을 하는 것으로 전자 전도도를 높인다. 전자의 이동은 리튬 이온 이차전지의 충/방전과 밀접한 관련이 있는데 도전재 외에도 전자 전도도를 높이를 위한 많은 연구가 이루어지고 있는 만큼 전극 내에서 중요한 요소 중 하나이다 [73, 74]. 전지 내에서 고속 충/방전을 하기 위해서는 그만큼 전자의 이동이 빨라야 한다는 의미이고 그만큼 전극 내에 존재하는 도전재의 양이나 분산 정도, 활물질과의 접촉 등이 중요하게 된다[75].

LTO에서 도전재는 다음과 같이 두가지 측면에서 중요한 의미를 가진다. 첫번째로 LTO의 경우 초기 상태는 Ti^{4+} 로 존재하는데 이는 d_0 의 전자 배치를 가지므로 전기적으로 전자가 통과할 수 없는 insulator 특성을 가진다. 즉, LTO 초기 상태는 전기 전도도가 없는 물질이다. 그러나 전기 화학 반응을 시작하여 하나의 전자를 받아 환원되기 시작하면 d-orbital에 전자가 채워지게 되면서 Ti^{3+} 가 되는데 이는 conductor특성을 가지는 바 전기 전도도가 매우 좋은 특성을 지닌다. 즉 전기 화학 반응을 진행시킨 후에는 conductor가 되어 문제되지 않지만 전기 화학 반응 진행 전 LTO의 경우 초기 상태가 insulator이기 때문에 도전재를 통해서 초기 전극 상태의 전자 전도도를 향상

시킬 필요가 있다. 두번째로는 LTO의 방전 시 전극 물질의 바깥 표면부터 방전 반응이 일어나는데 이렇게 되면 방전 과정에서 전극 물질의 표면은 Ti^{4+} 가 되고 내부는 Ti^{3+} 로 그 분포가 형성된다. 앞서 설명한대로 Ti^{4+} 는 insulator이므로 이것이 Ti^{3+} 를 덮고 있다면 전자의 이동이 수반되어야 하는 방전 과정에서 내부 Ti^{3+} 는 반응에 참여하는 데에 저항적 요소가 많이 작용하게 된다. 따라서 이러한 이유들로 인해 LTO내에서 도전재는 꼭 필요한 요소라고 할 수 있다.

그러나 전극 내에서 전달시키는 역할을 하는 도전재는 LTO에 있는 경우 특이한 현상을 보이는데 본 절에서는 도전재에 의해서 나타나는 효과와 분석 결과를 확인한다. 먼저 Fig. 19는 도전재의 유무에 따른 고온 수명 성능 실험결과를 나타낸다. 이를 보게 되면 오히려 도전재가 존재할수록 수명 성능에 있어서 더 좋지 않은 것을 알 수 있다. Fig. 19의 퇴화 거동을 자세히 살펴보면 다음과 같은 특성을 알 수 있다. Pre-cycling rate를 변화시켜 수명 성능을 시험한 결과와는 다르게 본 실험에서는 carbon-added의 경우 그 퇴화 시점에 있어서 carbon-free보다 빠르게 도달한다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 역시 퇴화 원인을 알아보기 위하여 pre-cycling rate 변화 실험에서 수행했던 실험과 동일하게 용량 회복 실험을 수행하였다. 이와 같이 진행한 결과 이번 실험에서도 퇴화 후에 가역 용량이 어느 정도 회복되는 것을 관측할 수 있었다. 즉, 활물질의 손실이나 전기적 단락이 아닌 내부 저항적 요소에 의하여 전지의 수명이 퇴화한 것으로 볼 수 있다. 이는 수명 성능 퇴화 후 AES depth profiling을 통해서도 확인할 수 있었다. AES 분석은 100번째 싸이클이 지나고 수명이 퇴화된 뒤 전극 표면을 Ar gas로 etching 하면서 depth

의 Ti의 원소 비율을 측정하였고 Fig. 20에 나타내었다. 주목할만한 점은 Fig. 20에서는 carbon-added 전극의 경우에 있어서 Ti의 원소 비율이 상대적으로 매우 낮다는 것이다. 즉 Ti으로부터 방출된 Auger electron이 detector에 많이 도달하지 못한 것을 나타내며 이것은 carbon-added 전극의 표면에 전해질 분해 산물이 더 얇게 쌓여있다는 것을 의미한다. 이는 Fig. 19에서의 퇴화 원인이 내부 저항적 요소가 작용하였다는 해석과 일치하는 것이다.

일반적으로 표면 필름이 두껍다는 의미는 그만큼 전해질의 분해 반응이 많이 일어나는 것을 의미한다. 충전 시 전해질의 분해 반응은 전자를 소모하는 환원 반응이기 때문에 전해질의 분해 산물이 많이 생성되어 전극 표면을 덮게 된다면 Coulombic efficiency이 낮게 형성될 것으로 예상 가능하다. 그러나 Fig. 21을 보면 100번째 싸이클 이내에서 두 전극의 Coulombic efficiency가 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 외부 전류 인가에 의한 충/방전 반응 시 분해된 전해질의 양은 크게 차이가 나지 않는다는 것을 의미한다. Fig. 20의 해석과 Coulombic efficiency 결과 해석에 따르면 일반적인 전해질 분해로 인한 표면 필름 생성과는 다른 매커니즘으로 추가적인 표면 필름이 생성된다는 것을 생각해 볼 수 있다.

이하 실험에서는 외부 전류를 가해줄 때 일어나는 충/방전 반응에서의 전해질의 분해 물질이 생기는 반응이 아닌 자발적인 화학적 반응(spontaneous chemical reaction)으로 인하여 표면에 필름이 생성되는 가능성에 대하여 실험하고 검토해보았다. 전지를 제작한 후 아무런 전기 화학반응을 가하지 않고 상온(25°C)에서 48시간 동안 전지를 보관 후 전지를 분해하여 FE-SEM, XPS 등 분광학적 기기를 통해 분석하였다.

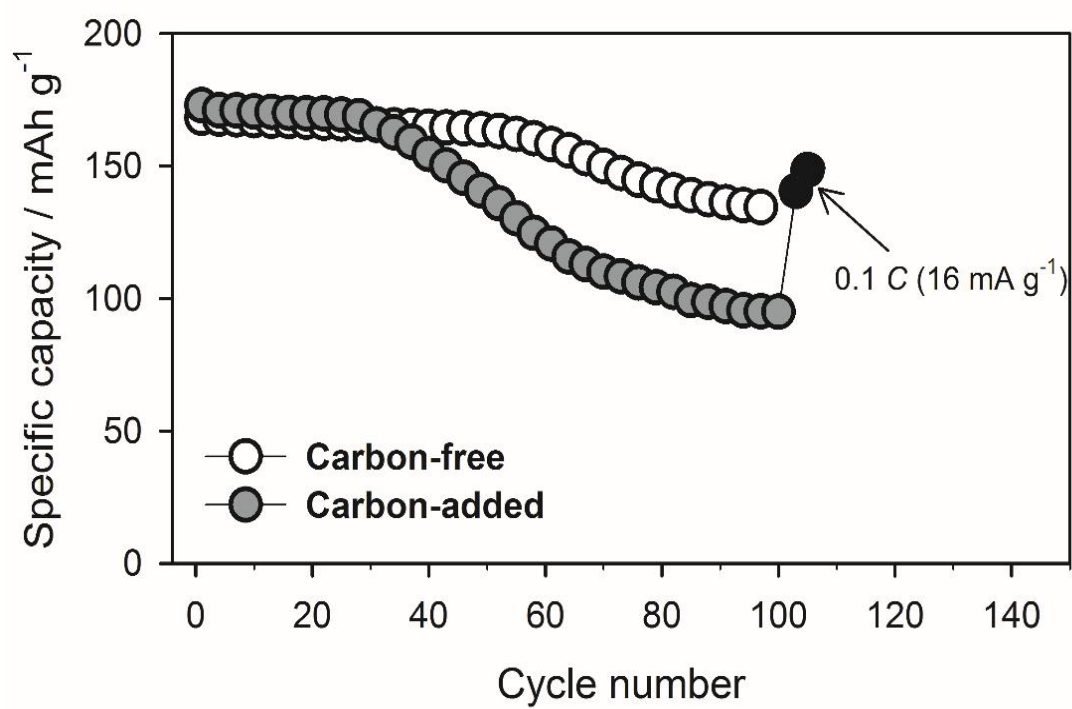


Figure 19. Comparison of cycleability (60°C) LTO/Li cell between carbon-free and carbon-added electrode

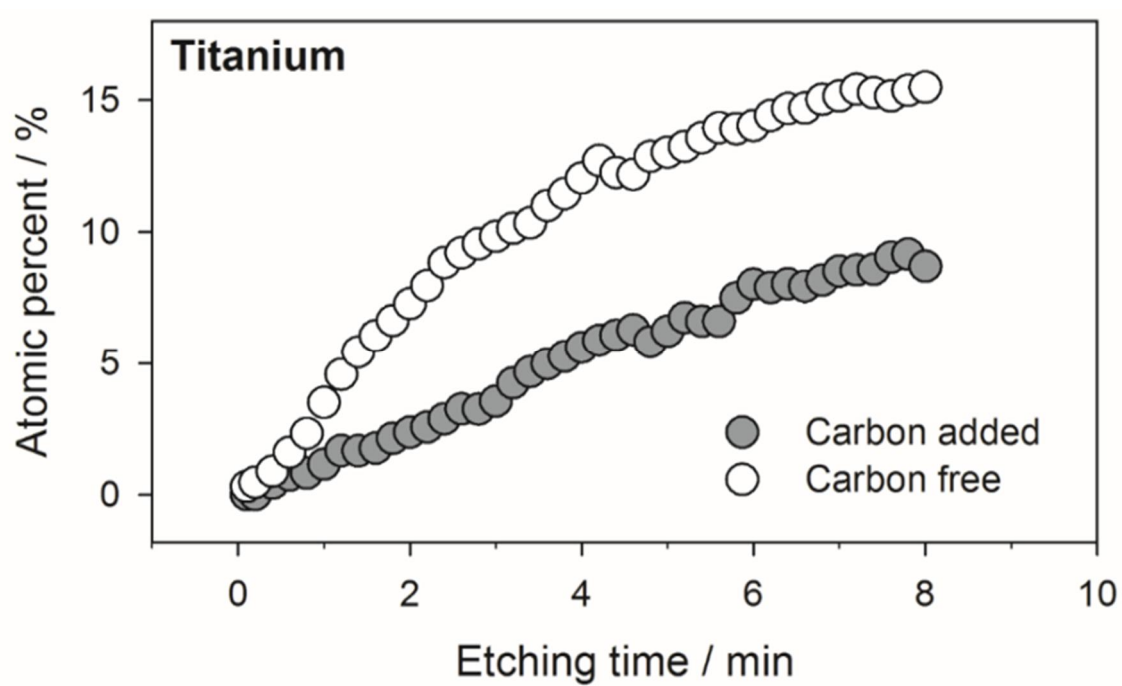


Figure 20. Atomic percent of Ti calculated from the depth-profiling AES spectra. The Li/LTO cells were cycled 100 times at elevated temperature (60°C)

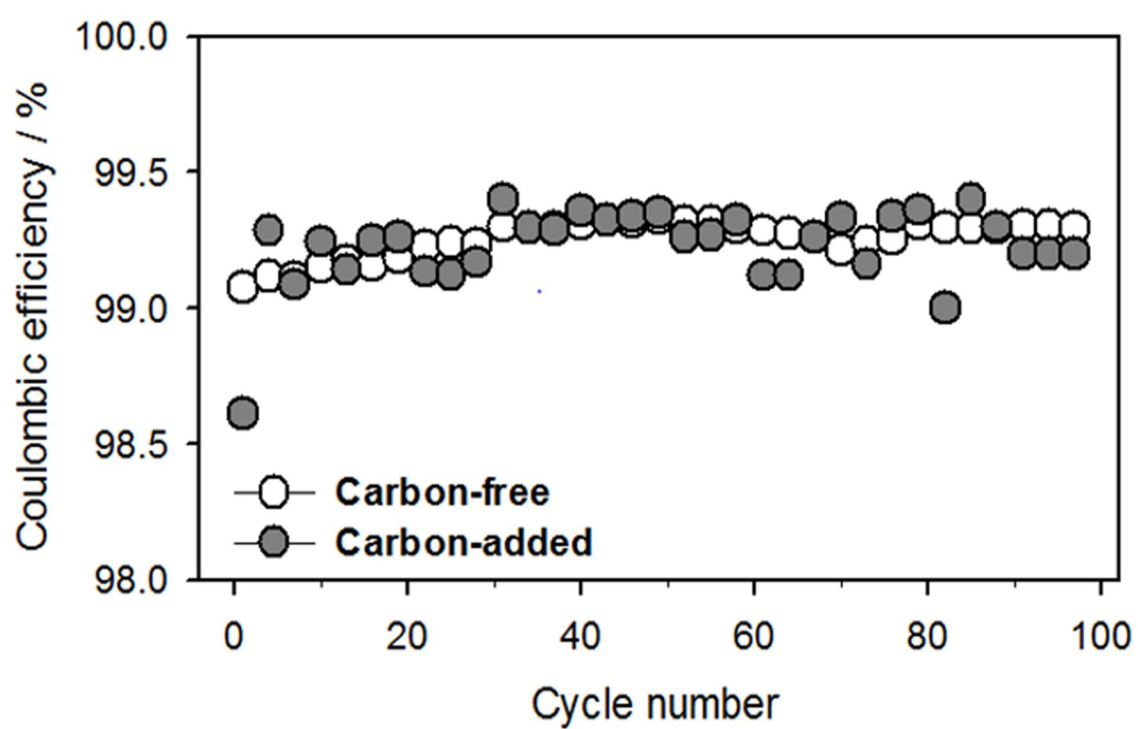


Figure 21. Comparison of Coulombic efficiency (60°C) Li/LTO cell between carbon-free and carbon-added electrodes.

아래는 위와 같은 실험 설계에서 보관 뒤 분석 결과이다. 전극을 보관 후 FE-SEM image를 관찰하면 일반적인 전극과 다른 양상을 보이는 것을 관측할 수 있다. Fig. 22에서보면 carbon-added 전극의 경우 보관 전과 보관 뒤의 표면 상태가 다를 수 있음을 확인할 수 있다. 전극의 표면에 무엇인가 덮힌 것과 같은 형상이 나타난다. 그 결과로 입자 표면의 색깔도 하얗게 변한 것을 확인할 수 있다. 그러나 carbon-free의 경우 FE-SEM image로는 차이를 확인할 수 없었다. 조금 더 깊이 있는 분석을 위해 분광학 기기인 XPS를 사용하여 표면 상태의 변화를 관찰하였고 Fig. 23에 나타내었다. Ti 피크의 크기 변화를 통해 표면의 변화를 보았는데 carbon-added의 경우 Ti 피크의 크기가 보관 뒤 현저히 줄어든 것을 볼 수 있는 반면, carbon-free의 경우 Ti 피크가 보관 뒤에도 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 oxygen의 변화도 관찰해보면 변화를 알 수 있다. 이는 FE-SEM의 image와 어느 정도 일치하는 경향을 보인다. 종합해보면 외부에서 가해진 전류로 인한 전기 화학적 반응이 아닌, 단순히 보관하는 것 만으로 전극 표면의 상태가 달라지는데 이는 도전재의 유무에 따라 차이를 보인다는 것이다. 즉 도전재가 있는 경우 전지를 보관하는 것에 의해서도 추가적인 반응들이 일어나서 어떠한 화학 물질이 전극 표면을 덮는다는 사실을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 각 전극의 첫번째 싸이클 충전 후에도 확인할 수 있다. 양 전극의 첫번째 싸이클 효율은 약간의 차이는 있으나 98% 정도이다. 즉, 외부에서 가해진 전류로 인한 전해질 분해 반응은 비슷하다고 할 수 있다. 그러나 첫번째 싸이클 충전 후 XPS(Fig. 24)를 비교해보면 carbon-free의 경우 Ti 피크가 어느 정도 드러나는 반면, carbon-added의 경우 전혀 드러나지 않

는 것을 볼 수 있다. Coulombic efficiency는 비슷한 값을 가지지만 전극의 덮
힘 정도가 차이가 나는 것은 위와 같이 자발적으로 표면에서 반응이 일어나
는 것과 관련이 있는 것으로 보인다.

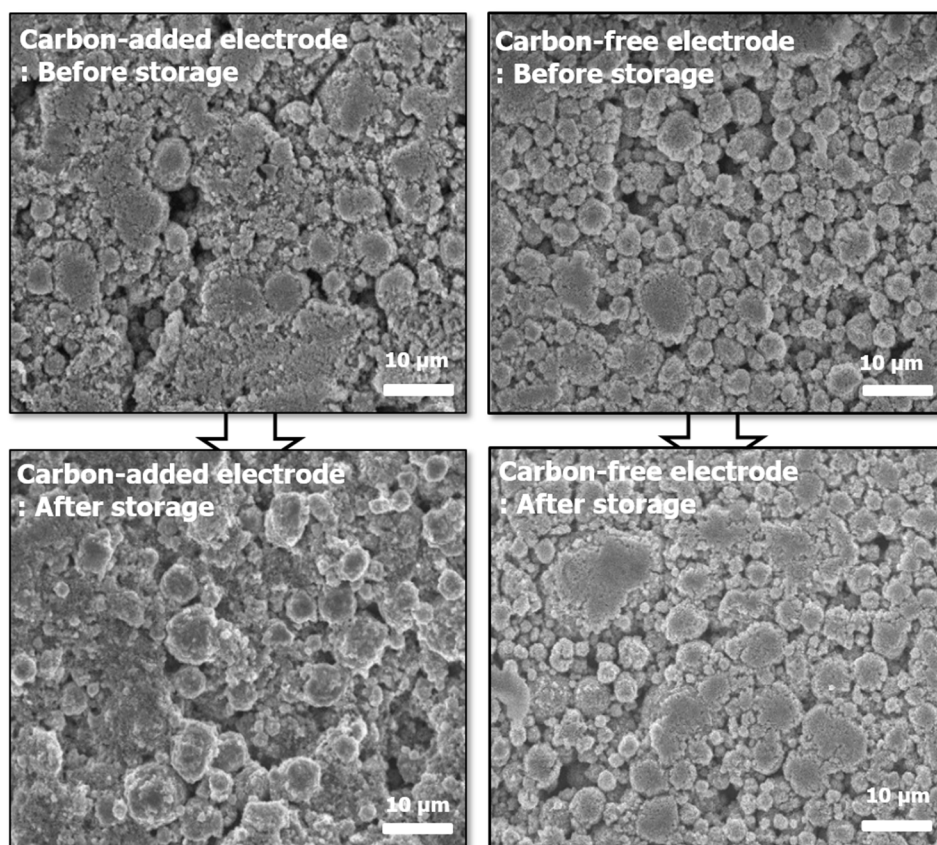


Figure 22. Comparison of FE-SEM image between carbon-added and carbon-free electrode after 2-days storage (25°C)

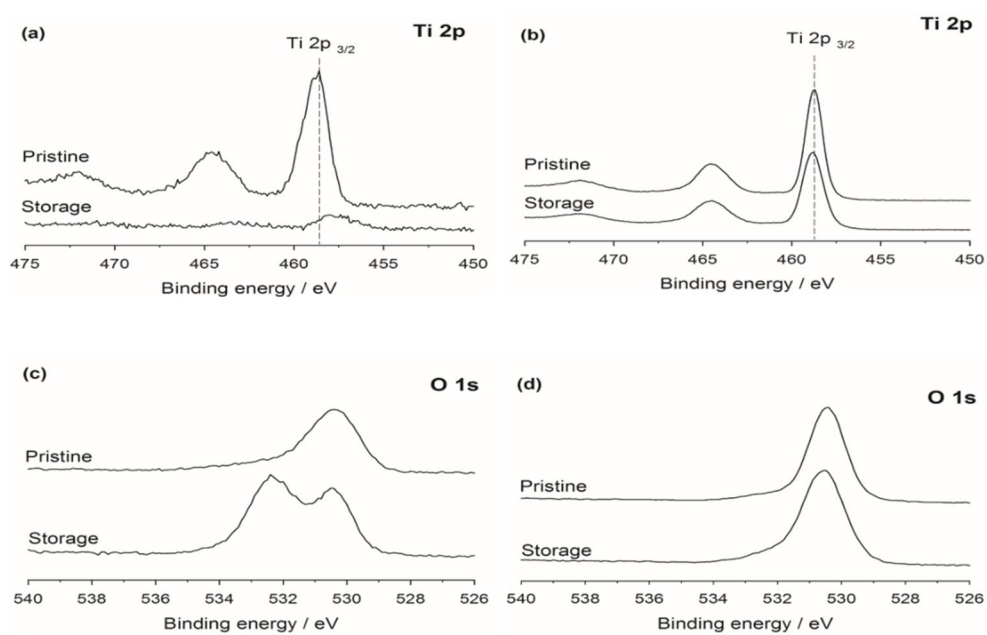


Figure 23. Comparison of XPS spectra Ti 2p, O 1s between carbon-added; (a),(c) and carbon-free; (b),(d)

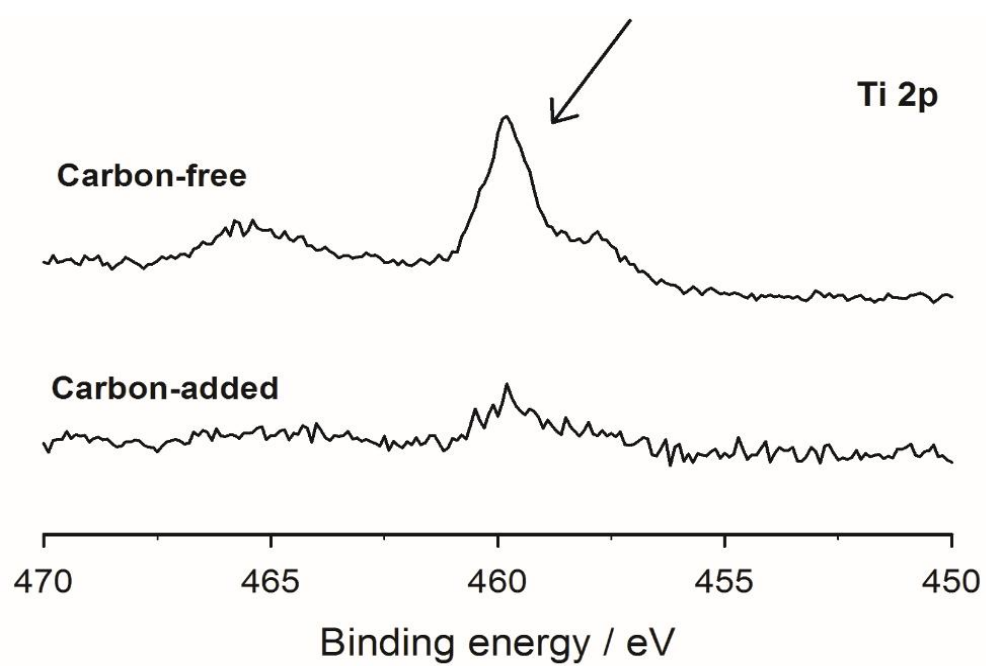


Figure 24. Comparison of XPS Ti 2p spectra between carbon-added and carbon-free electrode after first cycle lithiation reaction

위의 내용을 종합해보면 보관 시에 LTO 표면에서 전해질과 어떠한 반응이 일어나게 되는데 이러한 반응성이 도전재의 유무에 따라 달라진다고 할 수 있는 것이다. 이렇게 된다면 carbon-added 전극에서는 보관하는 동안 생성된 표면 필름과 추후 이어지는 충/방전 과정에서 생성된 필름 두가지로 구분 가능할 것으로 추론할 수 있다. Fig. 25는 이렇게 가정한 두가지 필름을 구분하여 그렸다. 후술하는 바와 같이 보관 시에 자발적으로 반응하여 생기는 표면 필름을 spontaneous chemical reaction으로 생성된다고 명명한다. Carbon-free의 경우 도전재가 없어 전해질과 자발적으로 일어나는 반응의 반응성이 매우 낮기 때문에 전기화학적 충/방전으로만 표면 필름이 생성된다. 이를 Fig. 25 상단에 표시하였다. Carbon-added의 경우 앞선 결과들로 추측해보면 보관 시에 자발적으로 생기는 표면 필름과 추가적으로 충/방전 반응을 통해 표면 필름이 생성된다고 할 수 있다. 이를 Fig. 25 하단에 표시하였다. 즉 이중층으로 생성된 필름에 의해서 추가적인 저항 요소가 있는 것이다. 추가적인 저항 요소로 작용하는 만큼 고온 충/방전 시 퇴화되는 시점에 더 빠르게 도달한다고 생각할 수 있고 실제 수명 성능에 비교에서도 확인된다.

이렇게 carbon-added 전극에서 표면 필름이 이중층으로 생성된다는 모델을 확인하기 위하여 fluorine indicator 실험을 설계하였다. Fluorine indicator로는 fluorethylene carbonate (FEC) additive를 사용하였다. 선행 연구에 따르면 FEC를 사용하는 경우 그것이 F 성분을 포함하고 있기 때문에 LiF가 많이 생성된다고 보고가 되어있고 본 연구에서는 LiF 생성을 XPS 성분 비교를 통해 분석하였다[76]. 먼저 carbon-added 전극에서 기존에 사용하던 전해질로

전극을 제조 및 보관한 뒤, 다시 전지를 분해하여 FEC를 첨가한 전해질과 함께 조립하여 사이클링을 진행하였다. 그리고 대조군으로는 재조립 과정을 거치지 않고 FEC additive를 포함한 전해질만 사용하여 사이클링을 진행하였다. 이를 schematic diagram으로 나타내면 Fig. 26과 같다. 이 실험으로 기대되는 효과는 다음과 같다. Fig. 26(a)에서는 그림과 같이 기존 사용 전해질로 인해 자발적으로 생성된 상대적으로 fluorine-poor한 첫번째 필름과 FEC additive가 포함된 전해질로 충/방전하면서 생성된 fluorine-rich한 두번째 필름의 두가지 구분된 층이 생성될 것으로 예측 가능하고, Fig. 26(b)에서는 FEC-additive로만 충/방전 반응을 수행하였으므로 fluorine-rich 표면 필름만 관측될 것이라고 기대할 수 있다. Fig. 27에서는 위와 같은 예측을 증명하는 XPS depth spectra를 보여준다. Fig. 27(a)는 etching을 진행함에 따라 LiF 피크의 intensity가 달라지는 것을 보여준다. 즉, 가장 바깥 표면 상태에서는 LiF에 해당하는 F 피크의 intensity가 어느 정도 있지만 300s Ar etching을 한 후에는 LiF에 해당하는 피크의 intensity가 거의 사라진 것을 보여준다. 이는 표면에는 fluorine rich 필름 (높은 LiF 비율)이 내부에는 fluorine poor 필름 (낮은 LiF 비율)이 생성되었음을 의미하며 Fig. 26에서 설명한 모델과 일치하는 것을 보인다. 대조군으로 설정한 전극의 경우에는 이와 다르게 LiF 피크의 intensity가 etching을 거치면서도 어느 정도 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 fluorine rich 필름이 계속적으로 유지되는 것을 의미한다. 이 분석은 etching에 따른 spectra가 전극이 아닌 표면 필름을 측정하여야 의미가 있다고 할 수 있다. Fig. 27(c)와 (d)에서는 etching에 따른 Ti 피크를 보여주는데 피크의 크기로 볼 때 etching을 하여도

완전한 모양의 Ti 피크의 intensity로 나오지 않는 것을 보아 Fig. 27(a),(b)의 결과는 표면 필름에 대한 정보라고 할 수 있다. 종합해보면 도전재를 포함하는 전극의 경우 보관 과정에서 자발적으로 표면 필름이 생성되고 이를 indicator 실험을 통해 증명하였다.

그렇다면 자발적으로 만들어지는 표면 필름의 생성 원인을 알아볼 필요성이 있다. Fig. 23의 carbon-added Ti 2p XPS spectra를 다시 보면 pristine에 비하여 storage의 경우 Ti 피크가 낮은 결합 에너지로 이동한 것을 볼 수 있다. 낮은 결합 에너지에 해당하는 피크는 상대적으로 낮은 산화수를 의미하는데 이는 표면의 topmost에 있는 Ti의 산화수가 4가에서 3가로 부분적으로 환원된 것을 의미한다. 이는 OCV 변화를 통해서도 알 수 있다. 보관하는 동안 OCV의 변화를 살펴보면 carbon-added의 경우 보관 후 OCV가 감소한 반면, carbon-free의 경우 OCV가 일정 값을 유지하는 것을 볼 수 있다 (Table III). 이에 대하여 해석하면 다음과 같다. OCV는 전류가 흐르지 않는 상황에서의 전위를 보여주는 값으로 그 물질의 열역학적인 에너지 값이라고 볼 수 있는데 OCV가 감소한다는 것은 그 만큼 전자와 리튬을 받아들였다고 해석할 수 있다. 이에 따라 Fig. 23의 Ti spectra에서 보는 것과 같이 표면에서 부분적으로 환원된 피크가 보일 수 있는 것이다.

그렇다면 LTO 전극 표면 자발적인 필름 생성 반응과 OCV 변화는 어떤 관계가 있는지 검토해야 한다. 일반적인 전기 화학에서의 산화/환원 반응은 항상 동시에 일어난다. 즉, 전자를 받는 환원반응이 있으려면 어떤 물질은 전자를 잃게되는 산화 반응을 항상 수반하여야 한다는 것이다. 전술한 대로 LTO표면이 부분적으로 환원되는 반응이 일어났다면 주변에서 산화 반응이

일어나야 하고 이 때 일어날 수 있는 산화 반응은 주변에 있던 전해질의 산화 반응이 된다. 따라서 LTO가 부분적으로 환원되면서 주변의 전해질이 산화되고 이 부산물이 LTO의 표면에 덮히면서 그 결과물이 표면 필름을 생성하게 되는 것으로 설명할 수 있다. 이를 schematic diagram으로 나타내면 Fig. 28와 같다. Fig. 28(a)는 LTO 표면에서의 closed-loop를 보여준다. LTO의 부분적인 표면 환원 반응에 수반되는 전해질의 산화 반응을 보여주는 것이다. 위와 같은 전자의 이동은 자발적으로 발생한다고 하여 spontaneous chemical reaction이라고 명명하였다. Fig. 28(b)는 싸이클링 과정에서 생성된 두가지 종류의 필름을 보여준다. Carbon-added의 경우 전지의 조립 후 rest-time동안 spontaneous chemical reaction이 일어나서 표면에 oxidized products들이 쌓이고, 추가적인 싸이클링에서 전해질의 환원반응이 일어나면서 reduced products들이 쌓이게 되어 이중층의 표면 필름을 형성하게 되는 것이다.

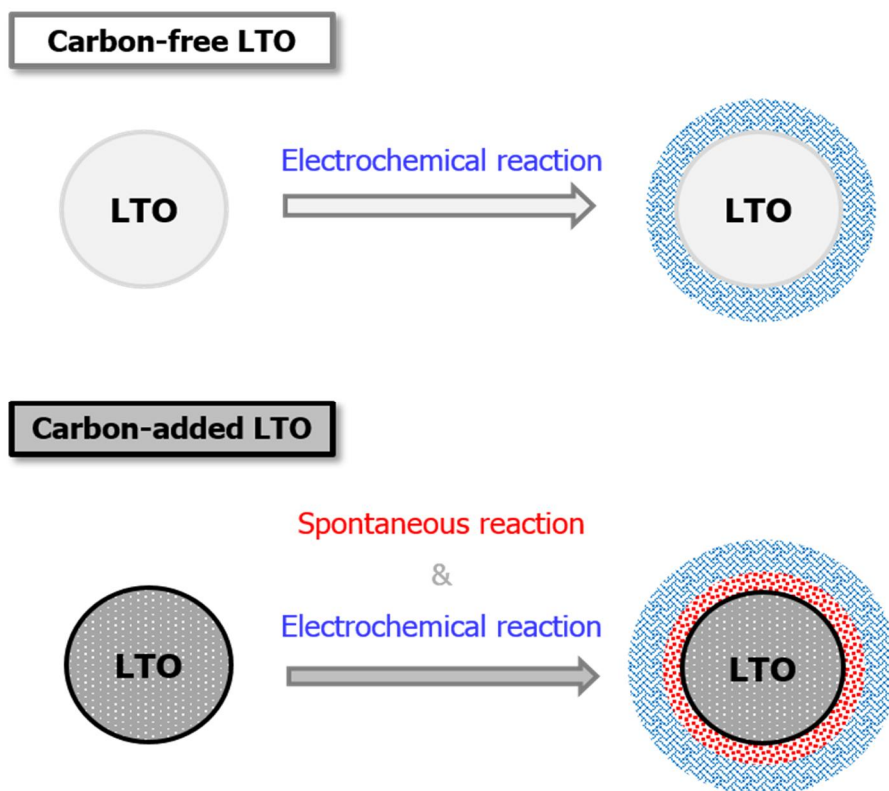


Figure 25. Schematic diagram for surface film formation on LTO electrode in the carbon-added/ or free electrodes.

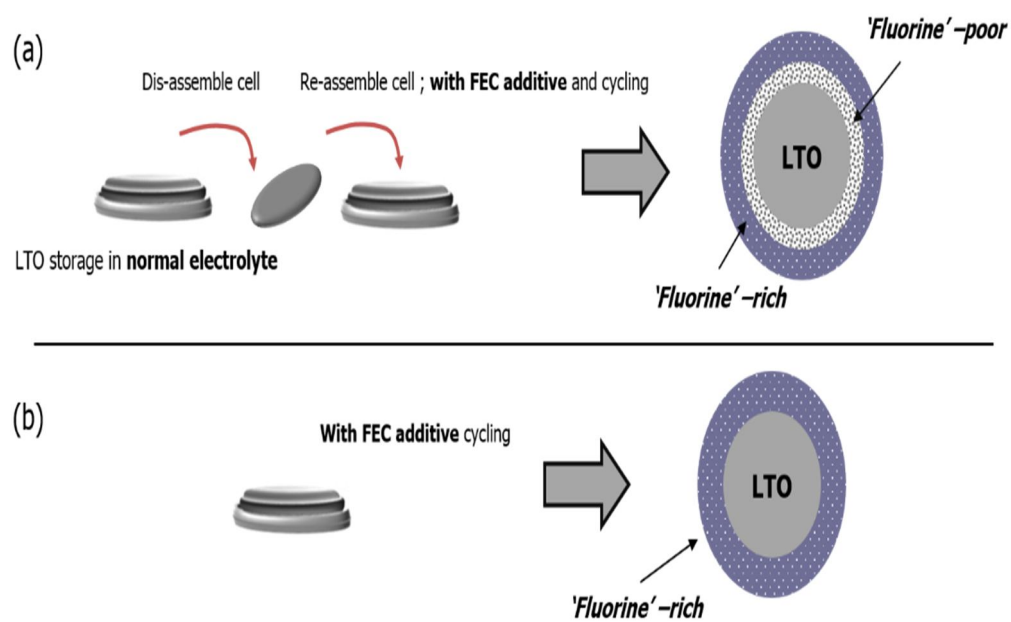


Figure 26. Schematic illustration for ‘fluorine indicator’ experiments design.

Table 3. Comparison of OCV change during the storage in room temperature

V/ (vs. Li/Li⁺)	Carbon-added	Carbon-free
Pristine	2.9	2.9
Storage	2.6	3.0

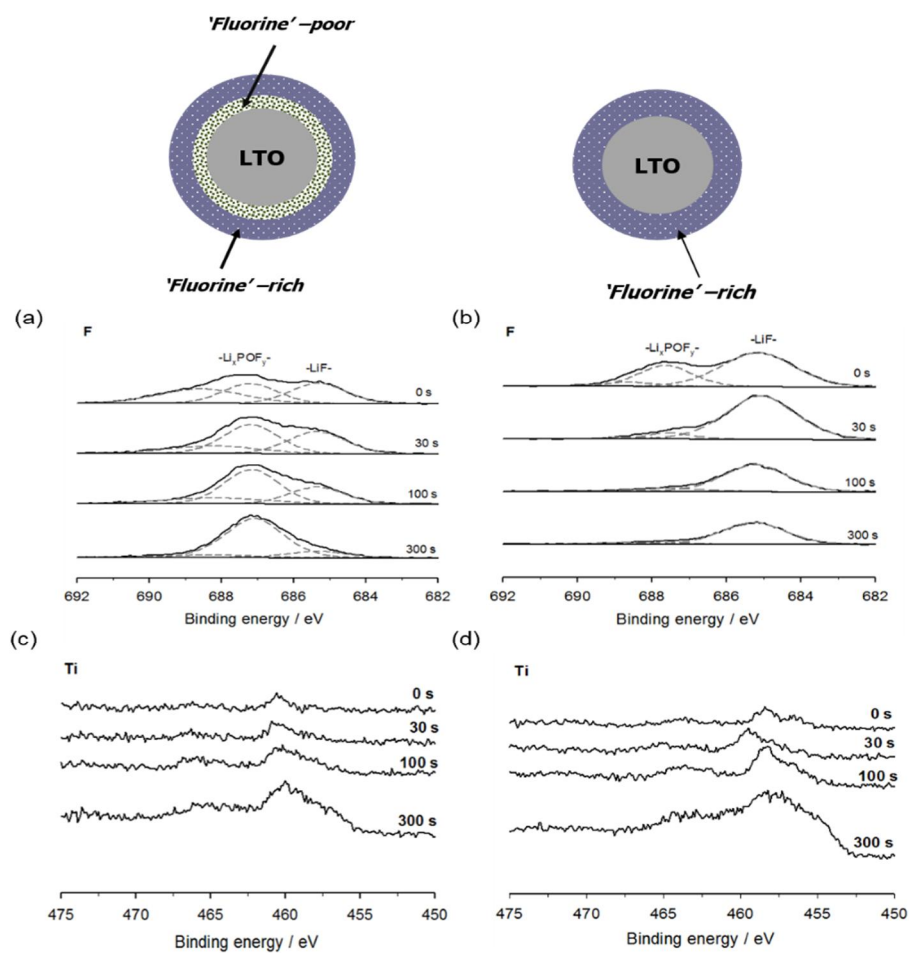


Figure 27. XPS depth spectra of fluorine indicator experiments

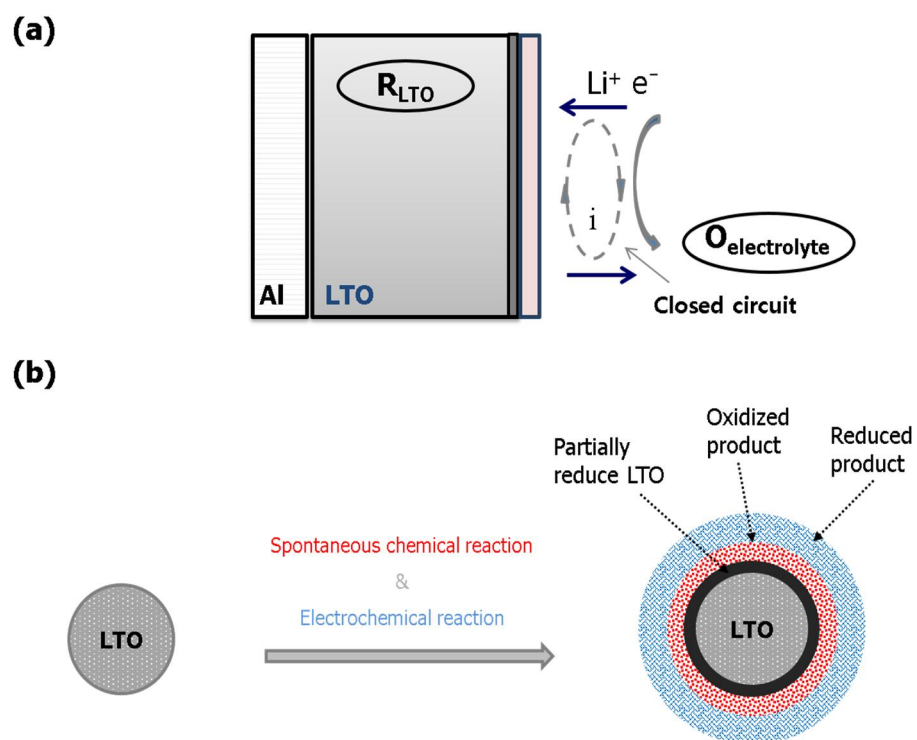


Figure 28. (a) Schematic illustration of spontaneous chemical reaction, (b) Schematic illustration of double layers surface film model in carbon-added LTO electrode

지금까지 도전재의 유무에 따라서 LTO 표면에서 전해질과 반응성 차이를 알아보았다. 그러나 위의 모든 LTO의 거동이 LTO의 특성이 아닌 도전재 자체로 인해 나타나는 현상일 가능성도 배제할 수 없다. 따라서 이를 위해 동일 비율의 도전재가 포함된 SiO 전극을 제조하여 상온에서 보관하여 그 결과를 비교해보았다. 도전자 자체가 반응의 근본 원인이라면 SiO 내에서도 동일한 반응 경향이 보여야 할 것이라고 예상할 수 있다. 본 실험은 동일한 전극 질량을 사용하였으며 모든 실험은 동시에 수행하여 최대한 변수를 줄였다. Fig. 29는 SiO의 보관 전과 후에 따른 원소 비율을 나타낸 것이다. 오직 도전재가 전해질과 자발적으로 반응하여 필름을 생성시키는 것이라면 SiO 전극에서도 동일한 양의 도전재가 포함되어 있으므로 같은 거동이 관측 되어야 할 것이다. 그러나 Fig. 29를 살펴보면 표면의 원소 비율, 특히 Si의 변화가 전혀 수반되지 않음을 알 수 있다. 즉, 도전재가 있음에도 불구하고 상온에서 보관 시에 자발적으로 전해질과의 반응이 일어나지 않는 것으로 볼 때 이는 도전재 자체의 반응은 아닌 것으로 판단할 수 있다.

LTO 전극에서 위와 같은 현상이 발생하는 이유는 티타늄 산화물 계열의 촉매 효과로 설명이 가능하다. 일반적으로 티타늄 산화물은 촉매로 많이 사용되고 있으며, 이러한 특성이 전해질과의 반응성을 증가시키는 요인이라고 할 수 있다. 좀 더 정확한 메커니즘을 위해서는 후속 연구가 필요할 것이다.

종합해보면 LTO의 전해질과의 반응성은 도전재의 유무에 따라 달라지고 이는 LTO에서 발생하는 특이한 거동이라고 할 수 있을 것이다. 이러한 반응에서 도전재의 역할은 전자 전달 통로 역할을 한다고 할 수 있다. 앞서

설명한 spontaneous chemical reaction이 발생하기 위해서는 내부적으로 전자의 이동이 있어야 하는데, 도전재가 있는 전극의 경우 도전재를 통해서 전자 전달이 더욱 쉽게 일어나기 때문에 위와 같은 반응성이 증대된다. 반면 도전재가 없는 전극의 경우 전자 전달 경로가 될 수 있는 물질이 없기 때문에 낮은 반응성이 관측되는 것이다. 그러나 carbon-free 전극의 경우에도 전해질과 반응성이 전혀 없는 것은 아니다. 실제 carbon-free 전극의 경우 고온(60°C)에서 7일간 보관하는 조건에서는 어느 정도 전해질과의 반응성이 있는 것을 보였다. Fig. 30은 carbon-free 전극의 고온 보관 실험에 따른 XPS spectra를 보여준다. 상온에서 반응성이 없던 carbon-free 전극의 경우 반응이 잘 일어날 수 있는 고온 조건에서는 어느 정도의 반응성이 생기고 설명한 매커니즘으로 인해 표면 필름이 생성된다는 것을 알 수 있다. 즉, 도전재는 전해질과의 반응에서 그 kinetic을 증가시킨다고 할 수 있을 것이다. 본 연구 결과를 통해서 LTO를 음극 활물질로 이차전지에 사용할 시 rest time 설계에 고려될 것으로 기대된다.

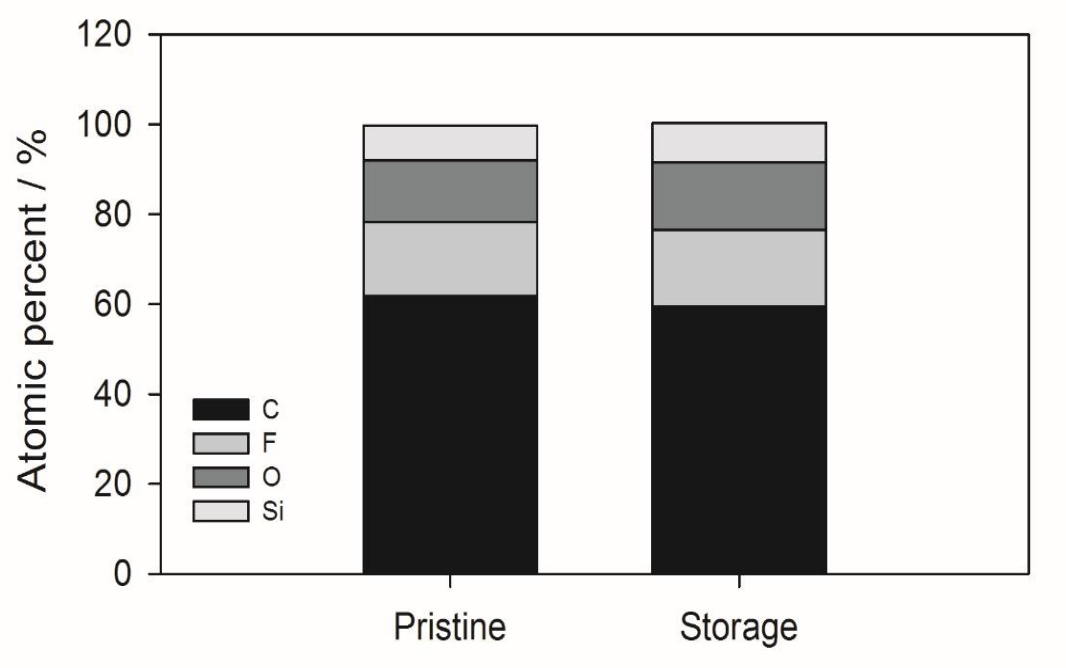


Figure 29. Atomic composition in the SiO surface films, which was calculated from the XPS data obtained before and after the storage at 25°C for 48 h

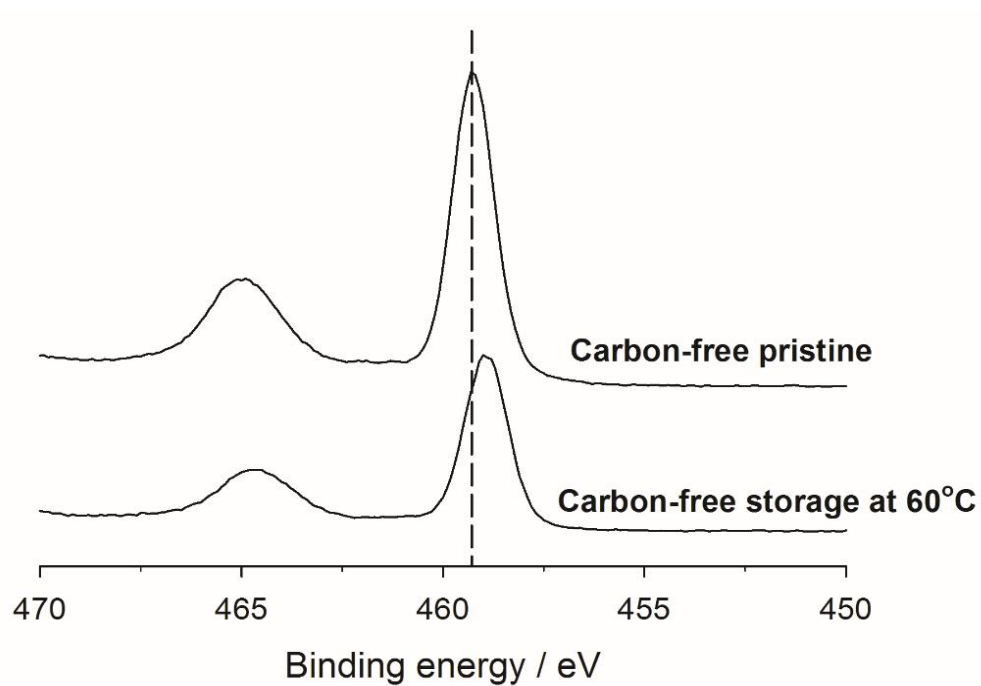


Figure 30. Comparison of carbon-free electrode Ti 2p XPS spectra between pristine and storage after 60°C for 7 days

4.2.2. 수계 바인더 시스템에서 분산재 사용에 따른 도전재 분산 효과

지금까지 연구 결과를 보면 LTO 전극 내에서 도전재가 존재하지 않는 것이 장기 수명 관점에서 더 이점이 있다는 추론할 수 있다. 그러나 LTO는 언급한대로 insulator 특성을 가지므로 일정 값의 전기 전도도는 갖추어야 하기 때문에 소량의 도전재는 꼭 필요하다고 할 수 있다. 추가적으로 LTO는 175 mA h g^{-1} 의 상대적으로 낮은 이론 용량을 가지고 있는데 이를 극복하기 위해서는 실제 전극에서 활물질의 비율을 늘리고 도전재와 바인더의 비율은 낮추는 것이 좋다. 종합하면 LTO 전극에서는 도전재가 필요하지만 그 양에 있어서는 최소화시키는 것이 더 좋은 성능을 담보하게 된다.

이렇게 미량의 도전재가 전극에 포함되는 경우 그 활용이 매우 중요하게 된다. 특히 미량의 도전재가 잘 분산되지 않고 전극 제조 시 도전재의 뭉침 현상이 일어나면서 전극을 형성할 경우 전자 전달 통로가 막히는 것이 되기 때문에 효율적이지 못한 활용이 된다. 특히 이러한 점은 수계 바인더를 사용하는 경우 더욱 더 문제가 된다.

PVdF 바인더는 현재까지도 많은 리튬 이온 이차전지에서 상용화되어 쓰이고 있는 바인더 중 하나이다. 그러나 최근에는 더 강한 결합력과 친환경적이고 경제적인 수계 바인더에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 수계 바인더는 슬러리 제조 시 용매로 물을 사용한다는 것인데 이 특성으로 인해

친환경적이고 경제적이라는 장점이 있다. 그러나 물을 용매로 사용하면서 다른 문제점이 생기는데 도전재의 뭉침 현상이 그것이다. 도전재는 탄소로 이루어져 있는데 물을 전극 제조 용매로 사용하면서 극성 차이로 인하여 도전재가 뭉치는 현상 (agglomeration)이 일어나는 것이다. 도전재의 양이 과량일 경우 도전재가 뭉치더라도 충분한 양의 도전재가 있기 때문에 크게 문제되지 않지만 LTO와 같이 도전재의 양을 최소화시키는 것이 좋은 전극 물질인 경우 그 뭉침에 의한 부정적 효과는 더욱 더 커지게 된다. 따라서 본 절에서는 수계 바인더 시스템에서 전극 제조 시 도전재의 효과적인 분산 방법에 대하여 further works를 진행한 것의 결과를 논한다.

분산제로는 에탄올을 사용하였는데 에탄올은 가격이 저렴하고 독성이 없는 장점이 있다. 또한 에탄올은 분자 구조 내에서 hydroxyl (-OH)를 가지고 있는 동시에 carbon backbone을 가지고 있으므로 친수성 (hydrophilic)과 친유성 (hydrophobic)의 특징을 모두 지닌다. 이러한 특성으로 일반적인 분산제로 많이 사용되고 있다. 에탄올을 30 vol.%만 포함시킨 이유는 에탄올 비율이 높아지면 에탄올의 빠른 증발로 인해 전극 제조 시 점도를 조절하기가 쉽지 않기 때문이다.

Fig. 31은 EtOH-added와 EtOH-free solution에 고분자 바인더 (poly-acrylic acid)와 도전재를 함께 섞은 경우 그 분산 정도를 시각적으로 보여준다. 단순히 에탄올을 소량만 첨가하였음에도 도전재의 분산 정도에 큰 차이가 있음을 한눈에 확인할 수 있었는데 EtOH-added의 경우 EtOH-free와 달리 도전재가 용액 내에서 골고루 퍼져 있는 것이 특징이고 이는 전극 제조 시에도 비슷한 거동을 보일 것으로 예상된다.

이러한 극성의 차이를 수치적으로 표현하기 위한 **contact angle**을 측정하여 Fig. 32에서 그 **image**를 나타내었다. 실제 사용되는 전극을 준비하고 그 위에 각각 용매를 떨어트려 **contact angle** 측정하였다. Fig. 32에서 보이듯이 용매 한 방울이 모양을 형성하는데 있어서 EtOH-added의 경우 전극과 친화력이 매우 큰 반면, EtOH-free의 경우 용매 방울이 원형을 유지하고 있는 것으로 보아 전극과의 친화력 정도가 매우 낮을 것을 알 수 있다. 극성에 관한 차이를 수치화로 나타내는 **contact angle**을 측정했는데, **contact angle**은 용매의 형성 모양을 파악하고 형성된 것에 접선을 그어 기준면과의 각도를 측정하는 방법이다. 그 수치가 크면 클수록 기준면에 있는 물질과 극성 차이가 많이 나는 것을 의미한다. 본 실험에서는 이 수치 역시 8배 정도 차이가 나는 것을 확인했다.

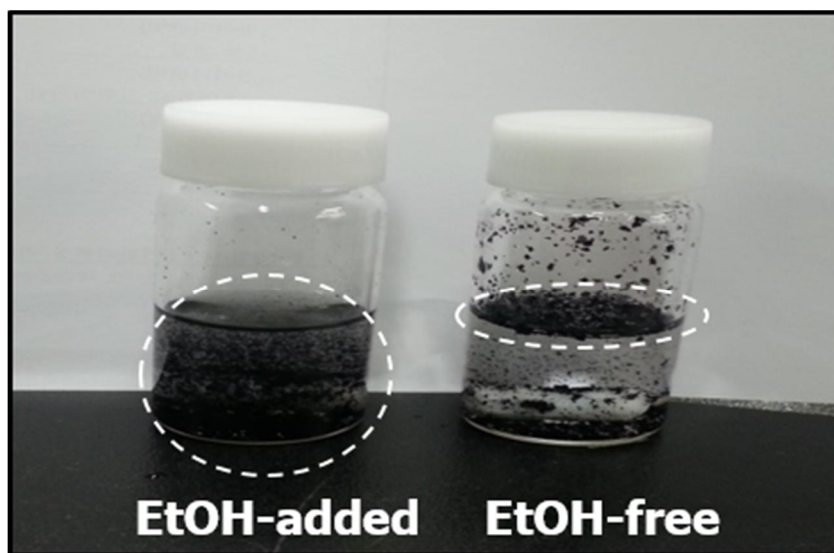


Figure 31. Photo image of conductive carbon (Super P) dispersion in two binder solutions

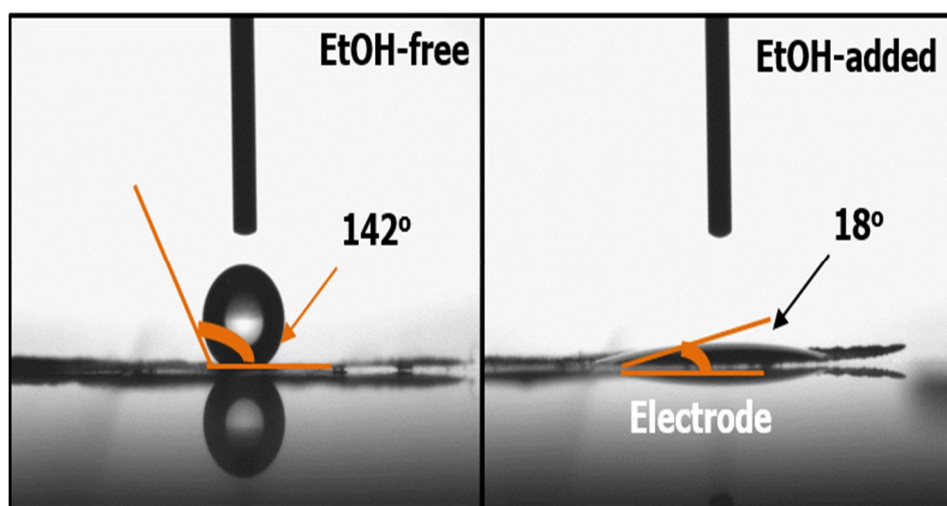


Figure 32. Contact angle measurement on the LTO electrode

위 결과들에 의해 사용되는 용매에 따라서 전극을 구성하는 물질들과 극성 차이가 나게 되는 것을 확인하였다. 이러한 구성으로 전극을 제조했을 시 실제 전극에서도 차이가 나는지 알아볼 필요가 있다.

Fig 33은 실험에서 설계된 용매로 전극을 제조했을 시 그 FE-SEM image를 보여준다. 실제 전극 제조 시 H_2O 만을 용매로 사용하였을 경우 슬러리 도포 후 육안으로도 도전재의 뭉침이 관찰되었다. 이렇게 도전재의 뭉침을 FE-SEM으로 나타내면 Fig. 33(a)와 같이 보인다. Fig 33(a)는 Fig. 33(b)와 다르게 전극 곳곳에 검은 색의 점이 관찰되었다. 검은 점으로 나타난 구역이 도전재의 뭉침으로 인해 나타나는 현상인지 알아보기 위하여 그 구역을 선택하여 EDX 분석을 시도하였다. EtOH-added 전극 표면에 검은 점으로 나타난 구역을 (c), 그렇지 않은 구역을 (d)로 표시하였는데 그에 관한 EDX data를 보면 (c) 구역은 대부분이 carbon으로 구성되어있는 것을 알 수 있다. 즉, 실제 전극에서도 도전재의 뭉침 현상이 관찰되는 것을 알 수 있는 것이다.

도전재가 잘 분산되면 첫번째로 기대되는 효과는 electronic conductivity의 증가일 것이다. 실제 전극을 제조한 뒤 4-point probe method로 전도도의 차이를 비교해보았다. EtOH-added의 경우 $0.021\ S\ cm^{-1}$ 의 전도도가, EtOH-free의 경우 $0.013\ S\ cm^{-1}$ 의 전도도가 측정되었다. 즉, 도전재의 분산 정도에 따라 약 1.5배의 전도도 차이가 생기는 것을 알 수 있었으며 이를 통해 긍정적인 효과가 있음을 기대할 수 있다.

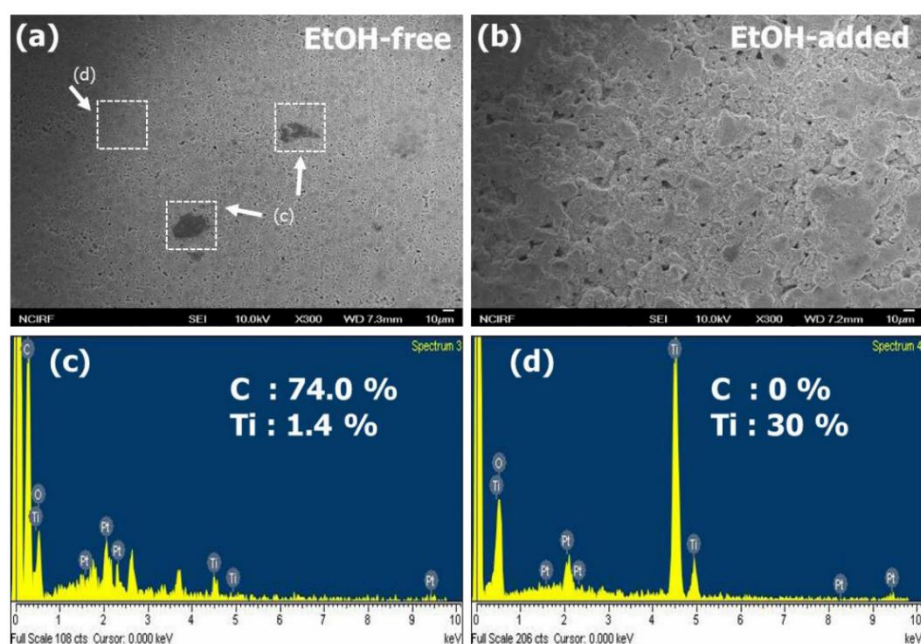


Figure 33. (a) and (b): FE-SEM image for the EtOH-added and EtOH-free electrode surface. In the (a), dotted line (marked by arrows and (c)) represents carbon agglomeration and resulting EDX data is shown in the (c). Likewise, marked by (d) in (a) represents normal electrode surface and EDX data is shown in the (d).

앞서 언급한 내용들에 의하면 용매의 차이에 따라 제조된 전극은 도전재의 뭉침 정도에 차이, 그리고 이로 인한 electronic conductivity의 차이가 있었다. 전극 내에서 위와 같이 도전재의 뭉침 현상이 일어나 electronic conductivity의 감소가 있다면 속도 특성 (rate capability)에 차이가 날 것으로 예상할 수 있다. Fig. 34은 충/방전 시 C-rate를 달리 하면서 그 전압 곡선을 도시한 것이다. 가장 큰 차이는 EtOH-added의 경우 30 C-rate에서 월등히 속도 특성이 좋다는 것이다. 이 전압 곡선에서 주목할만한 점은 0.5 C-rate나 10 C-rate와 같이 상대적으로 낮은 전류를 인가하였을 때는 EtOH-added, EtOH-free 전극에서 발견되는 용량이나 과전압 면에서 크게 차이가 없다는 점이다. 다만 20 C-rate나 30 C-rate와 같이 매우 높은 전류를 인가하였을 때는 그 차이가 매우 큰 특징이 있다. 도전재의 뭉침 현상이 일어나더라도 상대적으로 낮은 전류에서는 전자가 그 통로를 인지하여 흐를 수 있지만 높은 전류에서는 그렇지 못한 것이 된다고 해석할 수 있다. 즉 적은 양의 도전재가 존재하는 전극 내에서 도전재의 뭉침 현상은 전극의 성능, 특히 속도 특성에 매우 치명적인 영향을 준다는 것이다.

이러한 속도 특성에 차이가 나는 원인에 대하여 도전재의 뭉침 현상으로 인한 내부 저항 증가라고 생각하고 이를 위해 내부 저항을 측정하는 실험을 설계하였다. 일반적으로 hybrid pulse power characterization (HPPC)는 고출력 물질에 대한 저항 측정 방법이다. 본 실험에서는 실험을 약간 변형하여 설계하였으며 이에 대하여 변형된 hybrid pulse power characterization라고 명명한 바 있다. 각각의 급속 전류를 인가하였을 때, 전압 강하를 측정하였다. 그에 관한 전압 강하를 Fig. 35에 도시하였다. 이 때 전압

강하(ΔV) 수치와 가해진 전류 값을 옴의 법칙에 대입하여 내부 저항은 (ΔR) 값을 얻었다. 계산한 저항 값은 Table. IV에 나타내었다. 모든 조건은 동일하고 전극 내에서 도전재의 분산 정도만 차이난다고 볼 때 이러한 저항의 차이 값은 모두 도전재의 분산에 기인한 값이라고 볼 수 있을 것이다.

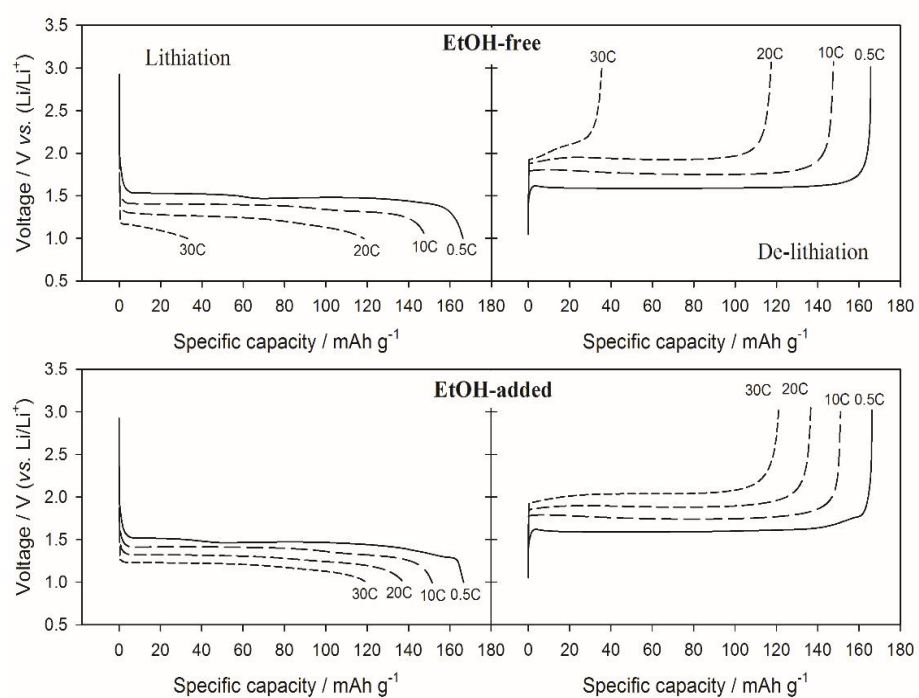


Figure 34. Rate performance of two Li/LTO cells for lithiation and de-lithiation

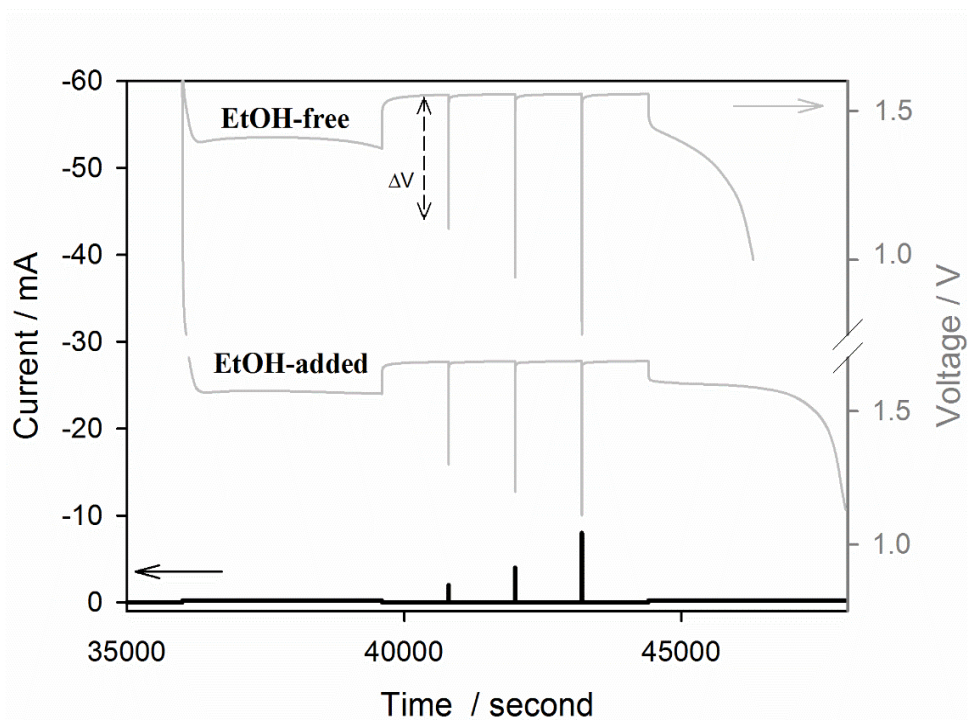


Figure 35. The current pulse and the resulting voltage transients for two Li/LTO cells in the hybrid pulse power characterization (HPPC) test. Two voltage profile is combined for easy comparison. The cell internal resistance (ΔR) at each current pulse is calculated from $\Delta V = i \times \Delta R$.

Table 4. Internal resistance in the LTO electrode, which was calculated from the voltage drop in Fig. 35.

	2 mA	4 mA	8 mA
EtOH-added	204 Ω	123 Ω	70 Ω
EtOH-free	224 Ω	151 Ω	106 Ω

5. 결론

본 연구에서는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면 필름 생성 및 제어를 통해서 고온 수명 성능 향상에 대하여 분석해보았다. 높은 반응 전압으로 인해 표면 필름이 생성되지 않을 것이라는 과거 연구와는 다르게 LTO에서도 다른 음극 물질과 마찬가지로 표면 필름이 생성된다는 것을 확인하였으며 이는 초기 몇 번의 충/방전 반응, 즉 pre-cycling 과정을 통해 생성된다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 위의 표면 필름을 다양한 방법으로 조절하여 수명 성능 향상을 꾀할 수 있었다.

첫번째로 pre-cycling rate를 변화시켜 LTO의 표면 필름 생성을 제어할 수 있었다. Pre-cycling rate에 따라 LTO 전극에서 발생하는 표면 필름의 두께, 균일도 특성에 많은 차이를 보였다. 느리게 pre-cycling을 거친 전극의 경우 빠르게 pre-cycling을 거친 전극보다 아주 뛰어난 passivating ability를 보였으며 이러한 차이가 추후 사이클링 과정에서 추가적인 전해질 분해에 대한 차이를 발생시켜 수명 성능 차이를 일으키게 한다는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로 보면 느리게 pre-cycling을 거치는 것이 더 좋은 수명 성능을 담보하지만 이는 실제 공정에서 실질적인 공정 비용 증가로 이루어질 수 있으며 생산성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 이를 해결하기 위하여 VC-additive를 사용하여 해결하고자 하였다. VC의 특성에 착안하여 이를 이용한 결과, 빠르게 pre-cycling을 거치더라도 그 과정에서 생성된 필름이 LTO 표면을 두껍지만 균일하게 덮음으로 인해서 추가적인 전해질 분해를 막아주고 좋은

수명 성능을 기대할 수 있었다.

두번째로는 LTO 전극 내에서 도전재의 유무에 따라서 전해질과의 반응성에 차이가 나는 것을 확인할 수 있었는데 전극 내의 도전재 비율을 조절함으로써 인해서 표면 필름을 제어할 수 있다는 결론에 이르렀다. 도전재를 포함하는 LTO 전극의 경우 전극의 조립 후 보관 과정에서 자발적인 반응을 일으켜서 표면 필름을 생성시키는 것을 확인하였다. 이러한 추가적인 필름은 저항적인 요소로 작용하여 실제 수명 성능에서 그 퇴화 시점이 빨라지게 된다는 것을 알 수 있었다. 이러한 점은 LTO 전극에서만 일어나는 특유의 현상인데 이는 LTO의 촉매 작용에 의한 효과일 것으로 생각되며 이에 대하여는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

결론적으로 본 연구를 통해서 LTO를 실질적으로 활용하기 위한 방안을 제시할 수 있었다. 전지는 제조 후 보관 과정을 거치고 그 이후 pre-cycling 과정 후 실제 시장에 출하되게 된다. 이 때, 전지의 제조 시점에서 도전재의 비율을 그리고 보관 과정에서 그 시간을 조절함으로써 LTO 표면에서 생성되는 자발적인 표면 필름 형성에 대하여 제어할 수 있을 것이다. 또한 pre-cycling을 진행할 시, 느린 속도로 충/방전을 진행한다면 더욱 더 우수한 성능의 전지를 출하할 수 있을 것으로 기대되며 첨가제를 통해서 pre-cycling rate에 변화를 가한다면 경제적인 효과도 거둘 수 있을 것으로 기대한다.

References

- [1] R. Sebastián, R.P. Alzola, *Renewable Energy* 35 (2010) 952-965.
- [2] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, I. Uehara, M. Muta, A. Takagi, U. Kajiyama, K. Kinoshita, F. Isogai, *Journal of Alloys and Compounds* 192 (1993) 158-160.
- [3] P. Ruetschi, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 33-44.
- [4] Y. Nishi, *Journal of Power Sources* 100 (2001) 101-106.
- [5] R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 9938-9954.
- [6] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, *Journal of Power Sources* 226 (2013) 272-288.
- [7] H. Azuma, H. Imoto, S.i. Yamada, K. Sekai, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 1-7.
- [8] E. Buiel, J.R. Dahn, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 121-130.
- [9] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* 38 (2000) 183-197.
- [10] J.W. Fergus, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 939-954.
- [11] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 20794-20799.
- [12] L. Liu, C. Zhao, H. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, *Electrochimica Acta* 135 (2014) 224-231.
- [13] X.l. Huang, R.z. Wang, D. Xu, Z.l. Wang, H.g. Wang, J.j. Xu, Z. Wu, Q.c. Liu, Y. Zhang, X.b. Zhang, *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 4345-4353.

- [14] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nat Nano* 3 (2008) 31-35.
- [15] H. Kim, J. Cho, *Nano Letters* 8 (2008) 3688-3691.
- [16] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 3004-3010.
- [17] I. Belharouak, G.M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, K. Amine, *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) A1165-A1170.
- [18] K. Wu, J. Yang, Y. Zhang, C. Wang, D. Wang, *Journal of Applied Electrochemistry* 42 (2012) 989-995.
- [19] N. Takami, H. Inagaki, Y. Tatebayashi, H. Saruwatari, K. Honda, S. Egusa, *Journal of Power Sources* 244 (2013) 469-475.
- [20] J. Jung, J. Jang, O.B. Chae, T. Yoon, J.H. Ryu, S.M. Oh, *Journal of Power Sources* 287 (2015) 359-362.
- [21] E. Ferg, R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994) L147-L150.
- [22] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 1431-1435.
- [23] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J.L. Tirado, J.I. Corredor, C. Pérez Vicente, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 5721-5725.
- [24] Y.-B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q.-H. Yang, J.-K. Kim, F. Kang, *Scientific Reports* 2 (2012) 913.
- [25] M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda, M. Kohyama, *Langmuir* 28 (2012) 12384-12392.

- [26] Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang, J.-K. Kim, *Journal of Power Sources* 239 (2013) 269-276.
- [27] M.-S. Song, R.-H. Kim, S.-W. Baek, K.-S. Lee, K. Park, A. Benayad, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 631-636.
- [28] M. Nie, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B.L. Lucht, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 13403-13412.
- [29] D. Aurbach, *Journal of Power Sources* 89 (2000) 206-218.
- [30] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6332-6341.
- [31] S. Li, X. Xu, X. Shi, B. Li, Y. Zhao, H. Zhang, Y. Li, W. Zhao, X. Cui, L. Mao, *Journal of Power Sources* 217 (2012) 503-508.
- [32] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359-367.
- [33] M.S. WHITTINGHAM, *Science* 192 (1976) 1126-1127.
- [34] O. Crowther, A.C. West, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) A806-A811.
- [35] K. Brandt, *Solid State Ionics* 69 (1994) 173-183.
- [36] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000) 1245-1250.
- [37] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science* 276 (1997) 1395-1397.
- [38] J.H. Ku, J.H. Ryu, S.H. Kim, O.H. Han, S.M. Oh, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 3658-3664.
- [39] O.B. Chae, J. Kim, I. Park, H. Jeong, J.H. Ku, J.H. Ryu, K. Kang, S.M. Oh, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 5874-5881.

- [40] N. Liu, H. Wu, M.T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, Nano Letters 12 (2012) 3315-3321.
- [41] W.-J. Zhang, Journal of Power Sources 196 (2011) 13-24.
- [42] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, Journal of Power Sources 68 (1997) 87-90.
- [43] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, Chemical Society Reviews 39 (2010) 3115-3141.
- [44] Z. Chen, L. Christensen, J.R. Dahn, Electrochemistry Communications 5 (2003) 919-923.
- [45] H. Wu, G. Zheng, N. Liu, T.J. Carney, Y. Yang, Y. Cui, Nano letters 12 (2012) 904-909.
- [46] X. Li, P. Meduri, X. Chen, W. Qi, M.H. Engelhard, W. Xu, F. Ding, J. Xiao, W. Wang, C. Wang, Journal of Materials Chemistry 22 (2012) 11014-11017.
- [47] H.-Y. Lee, S.-M. Lee, Electrochemistry Communications 6 (2004) 465-469.
- [48] S.Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Grätzel, Journal of The Electrochemical Society 142 (1995) L142-L144.
- [49] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, J.M. Tarascon, Chemistry of Materials 16 (2004) 1056-1061.
- [50] S. Luo, K. Wang, J. Wang, K. Jiang, Q. Li, S. Fan, Advanced Materials 24 (2012) 2294-2298.
- [51] J.B. Goodenough, Y. Kim, Chemistry of Materials 22 (2010) 587-603.
- [52] M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J.M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, J.P. Pérès, Journal of Power Sources 54 (1995) 109-114.
- [53] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Journal of Power Sources 119-121 (2003) 171-174.

- [54] D.K. Kim, P. Muralidharan, H.-W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C.K. Chan, H. Peng, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nano Letters* 8 (2008) 3948-3952.
- [55] D.H. Jang, Y.J. Shin, S.M. Oh, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 2204-2211.
- [56] T.J. Lee, J.B. Lee, T. Yoon, D. Kim, O.B. Chae, J. Jung, J. Soon, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) A898-A903.
- [57] J. Li, Y. Zhang, J. Li, L. Wang, X. He, J. Gao, *Ionics* 17 (2011) 671-675.
- [58] A. Yamada, S.-C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of the electrochemical society* 148 (2001) A224-A229.
- [59] K. Xu, *Energies* 3 (2010) 135.
- [60] K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham, *Journal of Power Sources* 153 (2006) 380-384.
- [61] T. Yoon, S. Park, J. Mun, J.H. Ryu, W. Choi, Y.-S. Kang, J.-H. Park, S.M. Oh, *Journal of Power Sources* 215 (2012) 312-316.
- [62] L. Yang, B. Ravdel, B.L. Lucht, *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010) A95-A97.
- [63] Z. Zhang, L. Hu, H. Wu, W. Weng, M. Koh, P.C. Redfern, L.A. Curtiss, K. Amine, *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 1806-1810.
- [64] T. Yoon, D. Kim, K.H. Park, H. Park, S. Jurng, J. Jang, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) A519-A523.
- [65] H. Hantsche, *Scanning* 11 (1989) 257-280.
- [66] J.K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley, 2012.

- [67] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 58-64.
- [68] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, *Journal of Power Sources* 146 (2005) 90-96.
- [69] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1423-1439.
- [70] Y. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki, P.B. Balbuena, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 4408-4421.
- [71] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 538-543.
- [72] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, D. Gonbeau, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) A103-A113.
- [73] S.M. Oh, S.W. Oh, C.S. Yoon, B. Scrosati, K. Amine, Y.K. Sun, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 3260-3265.
- [74] H. Huang, S.C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L.F. Nazar, *Advanced Materials* 14 (2002) 1525-1528.
- [75] J. Jung, J. Jang, O. Chae, T. Yoon, J.H. Ryu, S.M. Oh, *Journal of Power Sources* 287 (2015) 359-362.
- [76] N.-S. Choi, K.H. Yew, K.Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S.-S. Kim, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1254-1259.

Abstract

Enhancement of cycleability at the elevated temperature by
controlling the surface film of spinel lithium titanate

Jiwon Jung

Department of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) has emerged as an alternative negative electrode material to graphite and has been widely studied because of its excellent cycle life and rate performance, which is originated from the structure stability of LTO. Because of its outstanding performance, LTO anode material is widely utilized in the various area. In the LTO, lithium ions are inserted into the spinel lattice ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) at 1.55 V (*vs.* Li/Li^+). Many previous works have reported that the voltage corresponding to the reaction of LTO with lithium (1.55 V *vs.* Li/Li^+) is too high to reductively decompose electrolytes. However, recent studies have demonstrated that electrolyte decomposition does take place generating surface films on the LTO surface, even when operated

within the stability window of common salts and solvents used in LIBs

Generally, it is widely known that surface film on anode electrode significantly influence batteries performance. Therefore, it is possible that excellent cycleability in LTO depends on the surface film formation and it is necessary to study LTO cycle life related with surface film formation. In this study, to enhance the electrochemical performance, especially the high-temperature cycleability, surface film on LTO is controlled and analyzed.

Firstly, a comparative study is performed on the passivating ability of surface films generated on lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) electrodes during pre-cycling at two different rates. The surface film deposited at a faster pre-cycling rate (0.5 C) is irregular in shape and covers the LTO electrode unevenly. Owing to the incomplete coverage of the protective film, this LTO electrode exhibits poor passivating ability. Additional electrolyte decomposition and concomitant film deposition occur during the subsequent charge/discharge cycling. However, the Li/LTO cell pre-cycled at a slower rate (0.1 C) outperforms the cell pre-cycled at the faster rate (0.5 C) in terms of cell polarization and capacity retention.

Lastly, reactivity of LTO with electrolyte is controlled by the loading of conductive carbon. Reactivity with electrolyte is significantly enhanced due to the presence of conductive carbon in composite LTO electrode. After fabrication of the cell and during the storage, it is observed that electrolyte spontaneously react with LTO surface, which resulting in the formation of additional surface film. This surface film functions as additional resistance in lithium ion migration and results in poor cycleability.

This works can recommend method to use LTO into practical cell more effectively and help the use of LTO in near future.